HANDBUCH

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

VON

Dr. Gadebusch, Dr. Haitinger, Dr. Lorenz,
Prof. Dr. Nernst, Dr. Philipp, Prof. Dr. Schellbach,
Prof. Dr. von Sommaruga, Dr. Stavenhagen, Prof. Dr. Zeisel

HERAUSGEGEBEN VON

Dr. O. DAMMER.

DREI BÄNDE.

I. Band.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1892.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Vorwort.

Das Handbuch der organischen Chemie von Beilstein hat in weiten Kreisen günstigste Aufnahme gefunden und vielfach wurde der Wunsch nach einem ähnlichen Werk für die anorganische Chemie ausgesprochen. In dem Beilstein'schen Werk haben wir aber das Produkt eines seltenen Zusammentreffens überaus günstiger Verhältnisse zu erblicken und nicht leicht wird sich Jemand finden, der Aehnliches auf eigene Hand zu unternehmen wagt. Aussichtsreicher erschien es, ein derartiges Werk für die anorganische Chemie durch gemeinsame Arbeit mehrerer Fachmänner herzustellen, obwohl man bei solchem Vorgehen von vornherein auf mancherlei verzichten musste, was an der Arbeit von Beilstein glänzend hervortritt. Ich habe diesen Weg beschritten und biete hier den ersten Band eines Werkes, welches in sehr knapper Form und bei einer durch die Sache gebotenen Beschränkung alles enthalten soll, was auf dem Gebiet der anorganischen Chemie sicher bekannt ist. Das Werk bespricht alle Elemente und alle analysirten Verbindungen, sucht aber flüchtige, oberflächliche Angaben fern zu halten und legt besonderen Werth auf möglichste Vollständigkeit der Angaben über die physikalischen Eigenschaften der Körper. Ein allgemeiner Theil, den Herr Professor Nernst geliefert hat, entspricht dieser Richtung.

Die Anordnung der Elemente und Verbindungen ist nach dem natürlichen System möglichst streng durchgeführt, nur bei den minder wichtigen Elementen Se, Te, Ti, Ge, Zr, Th, Rb, Cs, Be, Tl, Y, La, Ce, Di, Er, Sc, Ga, Jn, V, Nb, Ta, Ru, Rh, Pd, Jr, Os sind alle Verbindungen, auch die mit den später folgenden Elementen angegeben.

Der Werth des Buches wird jedenfalls dadurch wesentlich erhöht werden, dass wir es schnell vollenden können. Wir bieten hier den ersten Band auf einmal, der dritte Band, welcher mit Y beginnt, liegt im Manuskript vollendet vor und der Druck hat bereits begonnen.

Am Manuskript des zweiten Bandes fehlen nur noch zwei Gruppen, welche demnächst eintreffen werden und somit können wir sehr baldiges Erscheinen beider Bände in sichere Aussicht stellen.

Vielen Lesern wird vielleicht die synchronistische Zusammenstellung der wichtigsten chemischen Journale willkommen sein. Sie soll vor allem ermöglichen, bei etwaiger Unerreichbarkeit einer Originalarbeit denjenigen Band eines Referate bringenden Journals nachzuweisen, in welchem ein Bericht zu suchen ist.

Für den Schluss des Werkes sind grössere tabellarische Zusammenstellungen in Aussicht genommen.

Es war meine Absicht, ein brauchbares Hülfsmittel für den Chemiker herzustellen; ich bin mir bewusst, dass nicht alles erreicht ist, was mir als erstrebenswerth vorschwebte. Wer je derartige Arbeiten unternommen hat, wird die Schwierigkeiten zu würdigen wissen und das Geleistete nachsichtig beurtheilen.

Berlin-Friedenau, April 1892.

Dammer.

Inhalts-Verzeichniss.

Allgemeiner Theil.

Spezieller Theil.

Abkürzungen.

At.	Atom.	llösl.	leicht löslich.
D.	Dampfdichte.	wlösl.	wenig löslich.
Mol.	Molekül.	ges.	gesättigt.
MG.	Molekulargewicht.	konz.	konzentrirt.
AG.	Atomgewicht.	verd.	verdünnt.
SG.	Spezifisches Gewicht.	Filtr.	Filtrat.
S.	Schmelzpunkt.	filtr.	filtrirt.
Sied.	Siedepunkt.	Kryst.	Krystallisation.
Vol.	Volumen.	kryst.	krystallisirt.
T.	Temperatur.	erw.	erwärmt.
cal.	Wärmeeinheit.	erh.	erhitzt.
Flüss.	Flüssigkeit.	dest.	destillirt.
W.	Werthigkeit.	Dest.	Destillation.
Lsg.	Lösung.	Alk.	Alkohol.
lösl.	löslich.	Ae.	Aether.

Die Elemente und die einfacheren Verbindungen sind im Text in Formeln angegeben, namentlich:

H_2O
HCl, HBr etc.
H_2SO_4
HNO_3
H_3PO_4
CO_2
SO_2
SO_3
H_2S
alle Oxyde, Hydroxyde, Chloride, Bromide, Jodide.
KOH
NaOH
Na_2CO_3
K_2CO_3
$CaCO_3$
$BaCO_3$
NH_3

Abkürzungen der Titel der Journale.

A.	Liebigs Annalen.
A. B.	Monatsberichte der Berliner Akademie.
A. ch.	Ann. de chemie et de physique.
Am.	American chemical Journal.
A. Min.	Ann. des Mines.
Am. Soc.	Journ. of the Americ. chem. Soc.
A. neerland.	Archives neerlandaises des sciences exactes et naturelles.
A. P.	Archiv der Pharmacie.
A. ph. nat.	Archives des sciences physiques et naturelles.
A. phil.	Annals of philosophy.
A. W.	Sitzungsberichte der Akad. d. Wissenschaften in Wien.
B.	Berichte der D. chem. Gesellschaft.
B. H. Z.	Berg- u. Hüttenmänn. Zeitung.
Bibl. G.	Bibliothèque universelle de Genève.
Bl.	Bulletin d. l. soc. chim. d. Paris.
Brandes.	Archiv d. Apothekervereins im nördl. Deutschland, von Brandes.
Ch. C.	Chemisches Centralblatt.
Ch. G.	Chemical Gazette ed. by Francis.
Ch. Ind.	Die chemische Industrie.
Ch. N.	Chemical News.
Ch. Soc. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industrie.
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung.
C. r.	Comptes rendus.
Cr. A.	Crells Chemische Annalen.
Cr. J.	Crells Chemisches Journal.
D.	Dinglers Polytechn. Journal.
Fr.	Fresenius, Z. f. analyt. Chemie.
G.	Gazetta chimica italiana.
Gilb.	Annalen der Physik von Gilbert.
Glas.	Glasers Annalen.
H.	Hoppe-Seyler, Z. f. physiol. Chemie.
J.	Jahresbericht (Vieweg u. Sohn).
J. Ph.	Jahrbuch für prakt. Pharmacie.
J. ph.	Journal de pharmacie.
J. pr.	Journal für prakt. Chemie.
J. Th.	Jahresbericht für Thierchemie.
Kastn.	Kastners Archiv.
M.	Monatshefte für Chemie.
N. A. ph. nat.	Archives des sciences physiques et naturelles. Nouvelle période.
O.	Ostwald u. van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chemie.
P.	Patentblatt.
P. A.	Poggendorffs Annalen.
P. A. [2]	Wiedemanns Annalen.
P. A. [2]. Beibl.	Beiblätter zu Wiedemanns Annalen.
Pfl.	Pflügers Archiv der Physiologie.
Ph. C.	Pharmaceutische Centralhalle.

Phil. Trans.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London.
Ph. Z.	Pharmaceutische Zeitung.
Proc. R. Soc.	Proceedings of the Royal Society of London.
R.	Recueil d. trav. ch. d. Pays-Bas.
Rep. Pharm.	Repertorium der Pharmacie.
Schw.	Schweiggers Journ. f. Ch. u. Physik.
Soc.	Journ. of the chem. soc. of London.
Spl.	Liebigs Annalen, Supplementbd.
W. J.	Zeitschrift für Chemie.
Z.	Wagners Jahresbericht.
Z. B.	Zeitschrift für Biologie.
Z. Hyg.	Zeitschrift für Hygiene.
Ж	Journ. der russ. chem. Ges.

Bei Lehrbüchern ist nur der Name des Autors: Berzelius, Gmelin-Kraut, Graham-Otto, nebst Auflage, Band und Seite genannt.

Allgemeiner Theil

von

Dr. W. Nernst,
Privatdocent an der Universität Göttingen.

Der Aufforderung des Herausgebers dieses Buches entsprechend habe ich im Nachfolgenden versucht, eine kurze Darstellung des jetzigen Standes der physikalischen Chemie und ihrer wichtigsten Ziele von den Gesichtspunkten aus zu liefern, welche gegenwärtig meiner Ueberzeugung nach als die leitenden anzusehen sind. Treffliche Vorarbeit fand ich unter Anderem in den Lehrbüchern von Horstmann (Braunschweig 1885) und Ostwald (Leipzig 1885—1891). Vielfach konnte ich die Hefte benutzen, nach welchen ich meine Vorlesungen über theoretische Chemie halte.

Besonderen Werth legte ich auf die Betonung der Voraussetzungen, welche im Einzelnen der deduktiven Ableitung der Gesetze zu Grunde liegen, und auf die kritische Besprechung des experimentellen Materials, welches die Stütze jener bildet. In Darstellung und Durchführung der Theorie der Lösungen und des Gesetzes der chemischen Massenwirkung wird man einiges Neue finden. — Von den Citaten habe ich nur die neuere Literatur Betreffendes vollständig gegeben; bei älteren Arbeiten begnügte ich mich meist mit Angabe der Jahreszahl.

Göttingen, im Mai 1891.

W. N.

Einleitung.

Grundprinzipien der modernen Naturforschung.

Erfahrungsthatsachen und ihre hypothetische Verallgemeinerung. Als das gemeinschaftliche und nächstliegende Ziel der Physik und Chemie können wir jenes hinstellen, die Frage, welche Vorgänge werden sich bei einer gegebenen Anordnung eines (endlich ausgedehnten) Systems abspielen, und welches wird der Zustand dieses Systems nach dem Verlaufe einer bestimmten Zeit sein, in möglichst vielen Fällen, möglichst gründlich und möglichst einfach zu beantworten. Zur Lösung dieser Aufgabe erscheint es zunächst erforderlich, das System, dessen Zukunft wir erfahren wollen, zu realisiren und seine Geschichte zu verfolgen; von der Geschicklichkeit und den Hülfsmitteln des Beobachters wird es abhängen, mit welchem Erfolge die Aufgabe in Angriff genommen wird, und letzterer wird wachsen mit dem Fortschritte der Experimentirkunst.

Allein die unendliche Mannigfaltigkeit der uns interessirenden, in der Natur vorkommenden Systeme einerseits und die unendliche Arbeitskraft, welche menschliches Bemühen auf die abschliessende Durchforschung auch nur eines in Umwandelung begriffenen Systems aufwenden müsste, würden den Naturforscher muthlos vor einer planmässigen Untersuchung der Naturerscheinungen zurückschrecken lassen, wenn nicht zu den unmittelbaren Eindrücken der Sinneswahrnehmungen noch ein anderweitiges Hülfsmittel hinzukäme. Dies Hülfsmittel ist die theoretische Verwerthung der an verschiedenen Systemen gemachten Erfahrungen, welche zunächst darin und nur darin besteht, dass die an einem Systeme gemachte Wahrnehmung mittelst Analogieschluss auf ein anderes übertragen wird. Wenn wir das Phänomen des Fallens eines schweren Körpers an einem Punkte der Erdoberfläche studirt haben, so gelingt es alsbald, einige der beobachteten Erscheinungen auf andere Systeme, z. B. auf das Fallen eines schweren Körpers auf einem anderen Punkte der Erdoberfläche zu übertragen. Der glückliche Blick des Naturforschers zeigt sich gerade darin, das scheinbar ganz verschiedenartigen Naturerscheinungen Gemeinsame herauszufinden, und der Erfolg ist um so glänzender, je verschiedenartiger die in Parallele gesetzten Erfahrungen anfänglich erschienen.

Die Uebertragung der in einem Falle gemachten Beobachtungen auf einen anderen ist natürlich zunächst mit Unsicherheit behaftet, kann aber durch wiederholte Bestätigung an der Hand der Erfahrung mit immer wachsender Zuversicht erfolgen, bis sie schliesslich den Rang eines empirischen Naturgesetzes erhält. Die Entdeckung eines solchen Gesetzes, wie z. B. dasjenige, welches die spezifische Wärme starrer Verbindungen aus gewissen Zahlenkoefficienten der einzelnen Elemente, den sogenannten Atomwärmen, zu berechnen erlaubt, bedeutet stets insofern einen grossen und unzweifelhaften Fortschritt, als es eine Fülle von Erfahrungsthatsachen in sich begreift und viele neue vorhersehen lässt.

Zur Auffindung derartiger Gesetzmässigkeiten kann man auf drei wesentlich verschiedenen Wegen gelangen. Man sucht erstens durch zweckmässige Beobachtungen ein reichhaltiges, womöglich zahlenmässig ausdrückbares Beobachtungsmaterial über die Erscheinungen, zwischen denen man einen Zusammenhang vermuthet, zu sammeln und dann durch wiederum rein empirische Zusammenstellung der gewonnenen Ergebnisse dem gewünschten Ziele sich zu nähern; auf diesem Wege fand man z. B. gewisse Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Elemente und ihren Atomgewichten. Zweitens kann man durch Anwendung allgemeinerer empirischer Naturgesetze auf spezielle Fälle häufig neue werthvolle Ergebnisse erhalten, die zwar streng genommen ihrer Ableitung zufolge als blosse Ausnutzung eines allgemeineren Gesetzes im Prinzip Neues nicht enthalten, aber doch zuweilen überraschend genug sind, um beim ersten Anblick als eine völlig neue Errungenschaft zu erscheinen; so liefert die Anwendung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie und noch mehr desjenigen von der Verwandelbarkeit der Wärme in äussere Arbeit noch fast täglich wichtige Resultate. Ein dritter Weg schliesslich führt an der Hand eingehender Vorstellungen über das Wesen gewisser Erscheinungen durch rein spekulative Thätigkeit zu neuer Erkenntniss, über deren Richtigkeit der Versuch dann nachträglich zu entscheiden hat; so fand man durch kinetische Betrachtungen über die chemische Vereinigung und Dissociation mit einander reagirender Stoffe das Gesetz der chemischen Massenwirkung.

Von den soeben angedeuteten drei Wegen kann der erste in allen Fällen eingeschlagen werden und wird stets nach freilich meistens sehr mühevoller Arbeit zu mehr oder weniger befriedigenden Resultaten führen. Zu den zahlreichsten Erfolgen hat in der letzten Zeit allerdings unstreitig der zweite Weg und zwar insbesondere die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie geführt, welche auf die verschiedensten Erscheinungen erfolgen kann; gerade die theoretische Chemie verdankt viele ihrer schönsten Erfolge der Anwendung des allgemeinen Gesetzes der Verwandelbarkeit von Wärme in äussere Arbeit auf die chemischen Reaktionen. Als ein Nachtheil dieser sogenannten „thermodynamischen“ Behandlungsweise der Naturerscheinungen muss jedoch auf der andern Seite der Umstand empfunden werden, dass sie einen Einblick in den Mechanismus jener nicht zu geben im Stande ist. Unzweifelhaft sind wir am tiefsten in das Wesen der betrachteten Erscheinungen eingedrungen, wenn wir auf dem dritten Wege, nämlich auf Grund eingehender Vorstellungen und ihrer konsequenten Durchführung zu

einem neuen Naturgesetze gelangen, und muss dieser daher als der verlockendste erscheinen. Mit sicherem Erfolge werden wir ihn offenbar nur bei glücklicher Wahl der Vorstellungen, die wir der theoretischen Betrachtung zu Grunde legen, betreten können. Nun liegt es aber häufig in der Natur der Sache, dass wir diese fundamentalen Vorstellungen keiner direkten Prüfung durch das Experiment unterwerfen können, um über ihren Werth oder Unwerth zu entscheiden, und der mit ihnen vorschnell operirende Forscher schwebt fortwährend in der Gefahr, durch das Irrlicht unglücklich gewählter Grundannahmen auf Abwege geführt zu werden.

Derartige einer direkten Prüfung durch das Experiment unzugängliche Vorstellungen, wie die Annahme eines das Weltall erfüllenden Lichtäthers, der als von unwägbarer Masse sich unserer gänzlich an die Materie gebundenen Sinneswahrnehmung entzieht, oder die Annahme, dass alle Stoffe aus nicht weiter theilbaren, zwar endlichen aber äusserst kleinen Massentheilchen bestehen, die eben wegen ihrer Kleinheit für die direkte Sinneswahrnehmung unfassbar sind, nennt man Hypothesen; ihre Einführung ist, wie oben erwähnt, nothwendig geworden, um zu einer tieferen Erkenntniss der Naturerscheinungen zu gelangen, welche zur Entdeckung neuer Gesetzmässigkeiten führt. Letztere werden dem Experimente zugänglich und der Erfolg beweist zwar durchaus nicht die Richtigkeit, wohl aber die Brauchbarkeit der Hypothese, während ein Misserfolg neben ihrer Unzweckmässigkeit auch die Unrichtigkeit der Vorstellungen, von denen wir ausgingen, überzeugend darthut.

Es ist die Hypothese demgemäss ein sehr wichtiges Hülfsmittel der Wissenschaft; keineswegs ist sie Selbstzweck (wenigstens nicht für den der exakten Naturwissenschaft Beflissenen), sondern sie muss den Beweis ihrer Existenzberechtigung dadurch beibringen, dass sie als Brücke bekannte Erfahrungsthatsachen mit einander verknüpft oder zu neuen uns gelangen lässt. Der Nutzen einer guten Hypothese besteht also wesentlich darin, unsere Kenntniss der Naturerscheinungen zu vertiefen und zu erweitern, d. h. dasselbe wie ein empirisches Naturgesetz zu leisten.

Wir sind nun zur Zeit im Besitze einiger Erfahrungssätze und Hypothesen, die von weitgehendster Anwendbarkeit zwar für jeden Zweig der Naturforschung sind und demgemäss einer didaktischen Behandlung jedes einzelnen vorangestellt zu werden verdienen, aber ganz besondere Berücksichtigung bei Darlegung des gegenwärtigen Standes der physikalischen Chemie erheischen. Ist doch der Satz von der Unzerstörbarkeit des Stoffes erst bei der chemischen Forschung zu klarem Bewusstsein gekommen. Der Satz von der Unzerstörbarkeit der Energie hat einen besonderen Zweig der Chemie, die Thermochemie, ins Leben gerufen und die Fruchtbarkeit des Satzes von der Verwandelbarkeit der Wärme in äussere Arbeit hat sich vielleicht nirgends glänzender gezeigt als in seiner Anwendung auf chemische Vorgänge. Die Atom- und Molekularhypothese schliesslich scheint gerade für die Auffassung des Wesens der chemischen Verbindungen unentbehrlich zu sein.

Unzerstörbarkeit des Stoffes. Zahllose Versuche haben gelehrt, dass weder bei physikalischen Veränderungen eines Stoffes (wie z. B. durch Druck, Temperatur, Magnetisirung etc.) noch bei chemischen

Umsetzungen desselben eine Veränderung seiner Masse (gemessen z. B. durch die Anziehung der Erde) stattfindet (Lavoisier). Trotz der mächtigen chemischen Prozesse, die auf der Sonne vor sich gehen, wirkt ihre Anziehung auf die Planeten unverändert fort — ein ausserordentlich scharfer Beweis dafür, dass bei diesen Prozessen die Gesammtmasse der Sonne ungeändert bleibt.

Verwandelbarkeit des Stoffes. Die Eigenschaften eines Stoffes ändern sich mit den äusseren Umständen, unter denen wir ihn untersuchen, doch entspricht im allgemeinen einer kleinen Aenderung der äusseren Bedingungen, insbesondere des Druckes und der Temperatur, auch nur eine kleine Aenderung der physikalischen Eigenschaften des Stoffes. Bringen wir hingegen verschiedene Stoffe, z. B. Zucker und Wasser, Schwefel und Eisen u. s. w., zusammen, so geht häufig auch unter konstant erhaltenen äusseren Bedingungen eine tief gehende Veränderung der Eigenschaften der Stoffe vor sich, die zur Bildung von im Vergleich zu den ursprünglichen in vieler Hinsicht ganz verschiedenen Stoffen führt. Es vermag also dieselbe Materie unter gleichen äusseren Bedingungen ganz verschiedene äussere Eigenschaften anzunehmen, die Materie ist in einander verwandelbar.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen aber ist die Verwandelbarkeit der Materie an gewisse Bedingungen geknüpft. Das Gesetz von der Unzerstörbarkeit des Stoffes liefert die erste Beschränkung, nämlich dass es sich jedenfalls nur um Ueberführbarkeit gleicher Gewichtsmengen von Stoffen verschiedener Eigenschaften handeln kann; die weitere nach dieser Richtung hin aufgespeicherte Erfahrung — das Resultat vieler mühevoller Arbeiten des chemischen Laboratoriums, von den Versuchen, welche die Alchymisten anstellten, um unedle Metalle in Gold zu verwandeln, bis zu den bewunderungswürdigen Synthesen unserer heutigen Organiker — brachte die weitere Erkenntniss, dass im allgemeinen auch nicht gleiche Gewichtstheile stofflich verschiedener Materie in einander überführbar sind.

Einfache und zusammengesetzte Stoffe. Unzählige Versuche, welche darauf hinzielten, einerseits zusammengesetzte Stoffe in einfachere zu zerlegen, — chemische Analyse — andrerseits durch Zusammenbringen verschiedener Stoffe einen neuen zu erzeugen — chemische Synthese — haben zu der Ueberzeugung geführt, dass man bei der Zerlegung der in der Natur vorkommenden Stoffe stets auf eine Anzahl weiter nicht zerlegbarer, die sogenannten Grundstoffe oder Elemente, gelangt, deren man bisher etwa 70 hat isoliren können. An diesen Grundstoffen scheiterte bisher jeder Versuch einer weiteren Zerlegung; aus diesen Grundstoffen aber lassen sich durch geeignete Operationen die uns bekannten Stoffe sämmtlich synthetisch herstellen. In einander überführbar sind demgemäss nur diejenigen Stoffe, welche die gleichen Elemente und zwar von jedem einzelnen die gleiche Gewichtsmenge enthalten.

Unzerstörbarkeit der Energie. (Erster Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.) Viele fruchtlose Bemühungen, ein Perpetuum mobile, d. h. eine Maschine zu erfinden, die fortwährend und ins Unbegrenzte von sich aus äussere Arbeit zu leisten vermag, haben schliess-

lich zu der Ueberzeugung geführt, dass eine solche unmöglich und der Gedanke, welcher der Konstruktion einer solchen zu Grunde liegt, in Widerspruch mit einem Naturgesetze sei. Dies Naturgesetz wurde in folgender Weise formulirt: Unterwirft man ein beliebiges System einem Kreisprozesse, d. h. lässt man irgend welche Veränderungen mit demselben vorgehen, um es schliesslich wieder auf den Anfangszustand zurückzuführen, so ist die während des Kreisprozesses vom Systeme geleistete äussere Arbeit A proportional der hierbei aufgenommenen Wärmemenge W, d. h. es ist

$$W = JA.$$

Der Proportionalitätsfaktor J, das mechanische Wärmeäquivalent, ist unabhängig von der Natur des betrachteten Systems, und zwar beträgt er, wenn man die Wärmemenge in g-cal. (Wärmemenge, die einem g Wasser zugeführt werden muss, um seine Temperatur von 0^0 auf 1^0 zu erhöhen) und die äussere Arbeit in Centimetergramm (Arbeit, die beim Heben eines g-Gewichtes um 1 cm geleistet wird) ausdrückt

$$J = 42440.$$

Auf welche Weise man also äussere Arbeit in Wärme sich umsetzen lässt, in jedem Falle kommt für die verschwundene Arbeitsgrösse die äquivalente Wärmemenge zum Vorschein und umgekehrt. Lässt man ein Kilogramm 424 m fallen und seine so gewonnene kinetische Energie sich in Wärme umsetzen, so wird die entwickelte Wärmemenge gerade ausreichend sein, um die Temperatur eines Liters Wasser um 1^0 zu erhöhen, d. h. 1000 g-cal. betragen.

Sehr häufig, besonders bei für den Chemiker wichtigen Rechnungen, wird man vor die Aufgabe gestellt, die bei Zurückdrängung eines Druckes über ein bestimmtes Volum geleistete Arbeit in Wärmemaass auszudrücken. Es möge also z. B. ein in einem Cylinder verschiebbarer Stempel vom Querschnitt = 1 qdcm, auf dem der Druck einer Atmosphäre lastet, um 1 dcm gehoben, somit der Atmosphärendruck über den Raum eines Liters überwunden werden. Diese Arbeitseinheit nennt man nach Analogie von „Meterkilogramm" passend eine „Literatmosphäre". Der Druck einer Atmosphäre pro Quadratcentimeter beträgt bekanntlich 1,033 kg, also pro Quadratdecimeter 103,3 kg; die beim Heben des Stempels geleistete Arbeit ist also ebenso gross, als ob 103,3 kg ein Decimeter, oder 1 g 1033000 cm gehoben wurden. Somit ist in kalorischem Maasse die gesuchte Arbeit

$$\frac{1033000}{42440} = 24,34 \text{ g-cal.}$$

Wird irgend ein System einer beliebigen Aenderung unterworfen, so werden im allgemeinen folgende Energieänderungen damit verbunden sein: 1. es wird eine gewisse Wärmemenge abgegeben oder aufgenommen werden; 2. es wird von dem System eine gewisse äussere Arbeit geleistet oder erlitten werden; 3. die innere Energie des Systems wird zu- oder abnehmen. Ganz allgemein muss die vom Systeme abgegebene Wärmemenge Q gleich der Abnahme der inneren Energie U und der erlittenen äusseren Arbeit A sein, d. h. es besteht die Beziehung

$$Q = U + A.$$

Jede der drei Grössen kann natürlich auch negativ werden, Q, wenn bei der Veränderung Wärmeaufnahme, U, wenn eine Zunahme der inneren Energie und A, wenn eine Leistung von äusserer Arbeit erfolgt. Wenn das betrachtete System aus reaktionsfähigen Stoffen und die Veränderung desselben in einem chemischen Umsatze besteht, so bedeutet Q die Reaktionswärme, U die Aenderung der inneren Energie der Stoffe, welche durch den Umsatz hervorgebracht wird, und A die bei der Reaktion erzeugte äussere Arbeit, welche in der Ueberwindung des äusseren Druckes besteht und demgemäss nach Obigem positiv ist, wenn mit der Reaktion eine Volumverminderung, negativ, wenn mit der Reaktion eine Volumvermehrung des Systems verbunden ist. Bringen wir das System wieder auf den alten Zustand, indem wir auf irgend einem direkten oder indirekten Wege die Reaktion wieder rückgängig machen, so wird die Gesammtänderung der inneren Energie gleich Null und es muss demnach die entwickelte Wärmemenge gleich der vom äusseren Drucke geleisteten Arbeit sein, wie es bei jedem Kreisprozesse der Fall ist.

Das Gesetz von der Erhaltung der Energie hat wie keine andere Entdeckung eine neue Epoche der Naturforschung eingeleitet; es wurde zum ersten Male klar ausgesprochen von Julius Robert Mayer (1842), in seiner vollen Bedeutung aber erkannt und in konsequenter Durchführung auf die verschiedensten Erscheinungen angewendet zuerst von Hermann v. Helmholtz in seiner Schrift „Ueber die Erhaltung der Kraft“ (1847). Die erste quantitative Bestätigung erfuhr es durch die grundlegenden Versuche von Joule (1850) über die Verwandelung von Arbeit in Wärme, welche zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents führten.

Verwandelbarkeit der Energie. (Zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.) Während der Satz von der Erhaltung der Energie die Maassbeziehungen lieferte, welche bei der Verwandlung der verschiedenen Energieformen (äussere Arbeit, Wärme, innere Energie) in einander nothwendig gewahrt bleiben müssen, unterrichtet der sogenannte zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie uns über die Beschränkungen, welchen die Umwandlungsfähigkeit der verschiedenen Energieformen unterliegt. Die qualitative Seite desselben lässt sich etwa in folgender Fassung aussprechen. Aeussere Arbeit sowie die kinetische Energie bewegter Massen lässt sich auf mannigfache Weise und vollständig in einander überführen, sowie in Wärme verwandeln (am einfachsten etwa in der Weise, dass wir die äussere Arbeit zur Bewegung von ponderabler Masse verwenden und diese durch Reibung wie bei einem gebremsten Eisenbahnzuge sich verzehren und in Wärme umsetzen lassen); umgekehrt ist aber die Rückverwandlung von Wärme in Arbeit entweder gar nicht oder nur theilweise möglich (Prinzip von Carnot und Clausius).

Auch dieser Satz ist durchaus auf empirischem Wege gewonnen; Clausius führt den obigen Satz auf das einfachere Prinzip zurück, dass Wärme nicht von selbst, d. h. ohne äussere Beihülfe oder anderweitige Kompensation, von einem kälteren auf einen wärmeren Körper übergehen kann. Es ist aber vielleicht vorzuziehen, folgendes allgemeinere Prinzip zu Grunde zu legen: Jeder Vorgang, der von selbst, d. h. ohne äussere Beihülfe vor sich geht, und nur ein solcher, ist im

Stande ein gewisses endliches Quantum äusserer Arbeit zu leisten. Natürlich haben wir auch dies Prinzip als ein mühsam erschlossenes Resultat der Erfahrung anzusehen. Umgekehrt folgt aus obigem Prinzip, dass es einer Zufuhr äusserer Arbeit bedarf, um einen von selbst sich abspielenden Vorgang rückgängig zu machen.

Beispiele derartiger von selbst sich abspielender Vorgänge sind das Fallen eines Steines zur Erde, Vermischung zweier Gase oder mischbarer Flüssigkeiten, Diffusion und Auflösung fester Stoffe in einem Lösungsmittel und vor allem die unzähligen von selbst verlaufenden chemischen Prozesse. Die Aufgabe, in jedem einzelnen Falle die in maximo zu gewinnende äussere Arbeit zu berechnen, ist von höchster Wichtigkeit und die Lösung derselben in gewissen speziellen Fällen hat zu den folgenreichsten Entdeckungen geführt.

Denken wir uns nun ein System auf zwei verschiedenen Wegen aus einem Zustande in einen andern gebracht, und zwar soll das System beide Wege bei konstant erhaltener Temperatur durchlaufen, und ausserdem äussere Arbeit, welche etwa in der Ueberwindung eines von aussen lastenden Druckes bestehen möge, in jedem Augenblicke so leisten, dass der Gegendruck dem vom System ausgeübten Drucke gleich ist; die Veränderungen des Systems sollen also, wie man sagt, „in umkehrbarer Weise“ erfolgen. Wenn ein System in umkehrbarer Weise aus einem Zustande in einen andern und auf dem gleichen Wege in den früheren zurückgelangt, so muss im ersten Falle ebensoviel äussere Arbeit vom System geleistet wie im zweiten von aussen zugeführt werden.

Lassen wir das System unter den bezeichneten Bedingungen auf einem Wege eine Veränderung erleiden und machen wir sie auf einem zweiten rückgängig, so durchläuft dasselbe einen umkehrbaren isothermen Kreisprozess. Es möge, nachdem das System in der einen Richtung den Kreisprozess durchgemacht hat und schliesslich wieder zum Anfangszustande zurückgekehrt ist, die äussere Arbeit A geleistet sein; nach dem Satze von der Erhaltung der Energie könnte diese Arbeit nur auf Kosten einer äquivalenten, der Umgebung entzogenen Wärmemenge entstanden sein. Wenn wir andererseits das System den Kreisprozess in der entgegengesetzten Richtung durchlaufen lassen, so könnte den Bedingungen der Umkehrbarkeit zufolge dies nur in der Weise geschehen, dass wir die gleiche äussere Arbeit A dem System zuführen, die dann natürlich im Laufe des Kreisprozesses in Wärme umgesetzt würde. Liessen wir das System fortwährend in der ersten Richtung den Kreisprozess durchlaufen, so würden wir eine Maschine vor uns haben, die ins Unbegrenzte äussere Arbeit zu liefern vermöchte, ohne dass damit ein „Vorgang“, d. h. eine Veränderung des Systems, welches die äussere Arbeit leistet, verknüpft wäre; dies würde aber dem soeben ausgesprochenen Prinzipe widerstreiten und es muss daher nothwendig

$$A = 0$$

sein.

Eine derartige Maschine würde übrigens in gewisser Hinsicht ein Perpetuum mobile darstellen; freilich kein Perpetuum mobile, welches äussere Arbeit aus Nichts zu schaffen, aber ein solches, welches äussere Arbeit auf Kosten der Wärme der Umgebung zu liefern im Stande wäre. Mit dem ersten Hauptsatze der Thermodynamik würde die Existenz eines solchen also nicht im Widerspruche stehen; die Möglichkeit

dieser Maschine zu läugnen ist eben der wesentliche Inhalt des zweiten Hauptsatzes. Zu seiner Erkenntniss haben die vielen fruchtlosen Versuche geführt, eine derartige Maschine zu erfinden, eine Maschine z. B., die in ein grosses Wasserreservoir eingesenkt dessen ungeheuere Energiemenge in nutzbare Arbeit umsetzen könnte. Es ist übrigens sehr merkwürdig, dass der wesentliche Inhalt des zweiten Hauptsatzes von Carnot[1]) früher erkannt wurde, ehe der erste klar ausgesprochen war. Denselben aber als ein allgemein gültiges und ungemein fruchtbares Naturgesetz erkannt zu haben, ist das unsterbliche Verdienst von Clausius[2]).

Der Satz, zu dem wir zunächst gelangt sind und der vielfache Anwendung erfahren wird, lautet einfach: Die bei einem umkehrbaren, isothermen Kreisprozesse in Summa geleistete Arbeit ist gleich Null. Nach dem Satz von der Erhaltung der Energie muss dann natürlich auch die in Summa vom Systeme während des Kreisprozesses aufgenommene Wärmemenge gleich Null sein.

Bringen wir Stoffe verschiedener Temperatur mit einander in Berührung, so findet ein Uebergang der Wärme von höherer zu niederer Temperatur statt. Dieser Vorgang geht bekanntlich von selbst vor sich; aus dem obigen Prinzipe folgt dann unmittelbar, dass einerseits bei diesem Wärmeaustausch äussere Arbeit gewonnen werden kann, andererseits es der Zufuhr äusserer Arbeit bedarf, um den Prozess rückgängig zu machen, d. h. Wärme von niederer auf höhere Temperatur zu bringen (Prinzip von Clausius).

Die Berechnung des Arbeitsquantums, welches bei dem Uebergange einer Wärmemenge von höherer auf niedere Temperatur gewonnen werden kann, ist von der grössten Wichtigkeit; wir können die Aufgabe zunächst ohne Mühe an einem einfachen Falle, nämlich einem mit einem idealen Gase ausgeführten Kreisprozesse, lösen, weil uns hier aus den Gasgesetzen die Energieverhältnisse wohl bekannt sind.

Wir komprimiren bei der Temperatur T (in absoluter Zählung) eine g-Molekel irgend eines idealen Gases vom anfänglichen Drucke p_1 auf den Druck p_2; hierzu bedarf es der äusseren Arbeit $RT \ln \frac{p_2}{p_1}$ (s. Abschnitt „Gasgesetze" S. 23) und die äquivalente Wärmemenge

$$Q_1 = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

wird in Freiheit gesetzt, worin Q_1 in mechanischem Maasse ausgedrückt ist. Wir steigern nun die Temperatur unendlich wenig auf $T + dT$ und lassen das Gas bei dieser Temperatur sich wieder ausdehnen, bis der Druck von p_2 auf p_1 gesunken ist; hierbei wird nun umgekehrt einerseits die äussere Arbeit $R(T + dT) \ln \frac{p_2}{p_1}$ vom Gase geleistet und andererseits die Wärmemenge

$$Q_2 = R(T + dT) \ln \frac{p_2}{p_1}$$

[1]) Reflexions sur la puissance motrice du feu. Paris 1824.
[2]) Mechanische Wärmetheorie. Braunschweig 1876.

vom Gase aufgenommen. Kühlen wir nun wieder auf T ab, so ist das System wieder in den alten Zustand zurückgekehrt, nachdem es den beschriebenen, offenbar in allen seinen Phasen umkehrbaren Kreisprozess durchlaufen hat.

Es ist nun in Summa vom System die äussere Arbeit

$$A = d T R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

geleistet und gleichzeitig die Wärmemenge

$$Q_1 = R T \ln \frac{p_2}{p_1}$$

von der Temperatur $T + dT$ auf die Temperatur T gesunken, während die Wärmemenge

$$A = Q_1 \frac{dT}{T}$$

in äussere Arbeit umgesetzt wurde. Im Sinne des Gesetzes von der Erhaltung der Energie ist ausserdem

$$Q_2 - Q_1 = A.$$

Wir können nun leicht nachweisen, dass das am obigen speziellen Falle gewonnene Resultat allgemein gültig ist. Angenommen es sei ein anderer umkehrbarer Kreisprozess gefunden, bei welchem die Wärmemenge Q von der Temperatur $T + dT$ auf T gebracht und das Arbeitsquantum A' gewonnen wird. Dann könnten wir mit jenem den oben beschriebenen Kreisprozess so kombiniren, dass durch passende Wahl des Gasquantums ebenfalls die Wärmemenge Q die gleiche Temperaturänderung erfährt. Lassen wir beide Systeme im entgegengesetzten Sinne den Kreisprozess durchlaufen, so wird die Temperatur der Wärmemenge Q, die in einem um dT gesunken, im andern wieder um dT gesteigert, so dass der Wärmeübergang wieder rückgängig gemacht worden ist; es kann also auch keine äussere Arbeit geleistet worden sein, d. h. es muss

$$A' = Q \frac{dT}{T}$$

sein. Es gibt wenige Gesetze von solcher Fruchtbarkeit wie das in obiger Gleichung enthaltene, welches den quantitativen Ausdruck für die Verwandelbarkeit von Wärme in äussere Arbeit darstellt und speziell auf chemische Vorgänge mit grossem Erfolge angewendet worden ist.

Physikalisches Gemisch und chemische Verbindung. An die obigen Erfahrungssätze, welche in gleicher Weise das Fundament der physikalischen wie chemischen Disziplin bilden, schliesst sich unmittelbar ein weiterer an, welcher die zusammengesetzten Stoffe betrifft und uns bereits mehr in das Gebiet der Chemie hinüberführt. Es gelingt auf mannigfaltige Weise, verschiedene Elemente zu einem neuen homogenen, d. h. in allen seinen Punkten gleichartigen Stoffe zu vereinen, einem Stoffe also, der, auch mit dem schärfsten Mikroskope betrachtet, in allen seinen Punkten gleiche Eigenschaften besitzt. Die Erfahrung

lehrt nun zunächst, dass die Eigenschaften zusammengesetzter Stoffe sich in allen Fällen mit der Zusammensetzung mehr oder weniger stark ändern, dass aber keineswegs jene durch die Zusammensetzung allein bestimmt sind. Knallgas, Wasserdampf, flüssiges Wasser und Eis sind Stoffe gleicher Zusammensetzung, aber auch unter gleichen äusseren Bedingungen der Temperatur und des Druckes verglichen sind ihre Eigenschaften durchaus verschiedene.

Das eingehendere Studium des Verhaltens zusammengesetzter Stoffe in seiner Abhängigkeit von der Zusammensetzung hat nun zu einer Unterscheidung derselben in zwei Kategorien geführt. Bei der Mischung zweier gasförmiger Elemente, z. B. des Wasserstoffs und Joddampfs, können wir je nach Umständen zwei von einander ganz verschiedene ebenfalls gasförmige Mischungen erhalten, die zwar beide physikalisch und chemisch in allen Punkten homogen sind, aber einen charakteristischen Unterschied darbieten. In der einen Mischung können wir ohne Mühe die Eigenschaften der einzelnen Elemente wieder erkennen, z. B. den Joddampf an seiner Farbe, den Wasserstoff an seiner grossen Diffusionsfähigkeit durch poröse Scheidewände; in der zweiten Mischung sind viele Eigenschaften der beiden Komponenten total verändert; so ist die Farbe des Joddampfes verschwunden und man sucht vergeblich nach der Diffusionsfähigkeit des Wasserstoffs. Charakteristisch verschieden verhalten sich ferner beide Mischungen gegenüber der Kondensation zur Flüssigkeit oder zu festen Körpern; aus der ersten scheiden sich Stoffe von ganz anderer Zusammensetzung aus wie der übrigbleibende Dampf, indem durch Abkühlung oder genügende Kompression zunächst festes Jod von dem Gasgemische abgesondert wird; aus der zweiten erhalten wir im gleichen Falle eine homogene Flüssigkeit von gleicher Zusammensetzung wie der zurückbleibende Dampf.

Das erste der beiden gasförmigen Aggregate nennen wir ein physikalisches Gemisch, das zweite eine chemische Verbindung von Wasserstoff und Joddampf (Jodwasserstoff) und wir bringen damit zum Ausdruck, dass die Vermengung der beiden Gase im zweiten Falle eine viel innigere ist als im ersten.

Dieselbe Unterscheidung machen wir bei der Vereinigung verschiedener zusammengesetzter Stoffe unter einander oder mit Elementen; wir stossen hierbei häufig auf homogene Aggregate, die in unveränderter Zusammensetzung sich kondensiren, verdampfen, gefrieren und in vieler Hinsicht bezüglich ihrer Eigenschaften von denen der Komponenten total verschieden sind; wir werden dieselben, ohne zweifelhaft zu sein, als chemische Verbindungen ansprechen. Andere derartige Aggregate ändern ihre Zusammensetzung sehr leicht, indem bei den gleichen Operationen Stoffe ganz anderer Zusammensetzung abgegeben werden; die einzelnen Komponenten lassen sich leicht und auf mannigfache Weise wieder zurückgewinnen und im Gemenge erkennen wir viele Eigenschaften der Komponenten wieder, welche ihnen gesondert zukamen. Diese Komplexe werden wir ebenfalls mit voller Sicherheit als physikalische Gemische ansprechen.

Die Bildung chemischer Verbindungen ist ferner in der Regel mit viel beträchtlicheren Volum- und Energieänderungen verknüpft wie die blosse Vereinigung zum physikalischen Gemische; die äussere Arbeit ferner, die wir aufwenden müssen, um die Komponenten des Gemenges

wieder von einander zu sondern, ist in der Regel dort viel grösser wie hier. Es deutet dies wiederum darauf hin, dass eben die Vereinigung der Komponenten im ersten Falle eine ungleich innigere ist, wie im zweiten.

Allein die Unterschiede zwischen physikalischem Gemisch und chemischer Verbindung sind doch nur graduelle und zwischen beiden finden wir in der Natur alle Abstufungen. So werden wir die Lösung eines Salzes in Wasser als ein physikalisches Gemisch anzusprechen geneigt sein, weil wir die Komponenten leicht von einander trennen können; sowohl durch Verdampfung wie durch Ausfrieren können wir reines Wasser der Lösung entziehen und andererseits können wir ohne Mühe das gelöste Salz rein auskrystallisiren lassen. Auf der andern Seite aber sind die Eigenschaften des Salzes vielfach durch den Vorgang der Auflösung verändert; sehr augenfällig geschieht dies z. B. bei der Auflösung des wasserfreien Kupfersulfats, eines weissen Körpers, welcher in Lösung eine intensive blaue Farbe annimmt. Diese und ähnliche Erscheinungen scheinen wieder mehr dafür zu sprechen, dass ein chemischer Prozess mit der Auflösung verbunden ist. Umgekehrt finden wir bei der Vereinigung verschiedener Stoffe zu einem neuen homogenen Komplex, die nach gewichtigen Gründen als chemische Verbindung aufzufassen ist, trotzdem gewisse Eigenschaften der Komponenten im Gemenge unverändert wieder. So ist z. B. nach der Vereinigung von Jod und Quecksilber zu Quecksilberjodid die Wärmekapazität des neu entstandenen Komplexes fast genau dieselbe wie vor der Vereinigung; es bleibt also die spezifische Wärme der beiden Elemente in der Verbindung ungeändert.

Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen. Zu einer viel schärferen Unterscheidung zwischen physikalischem Gemische und chemischer Verbindung hat die quantitative Untersuchung der Antheile geführt, mit welchen die verschiedenen Elemente in jenen zugegen sind. Erstere ergeben sich meistens von je nach der Herstellung variabler, letztere aber von konstanter Zusammensetzung, auf welchem Wege man sie auch bereitet hatte.

Für die Mengenverhältnisse, mit welchen die einzelnen Elemente in Verbindungen von konstanter Zusammensetzung enthalten sind, hat John Dalton (1808) ein ungemein einfaches und überraschendes Gesetz aufgefunden, welches man das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen nennt. Dasselbe besagt, dass man für jedes Element eine gewisse Zahl ermitteln kann, die wir als „Verbindungsgewicht“ bezeichnen wollen, und welche dafür maassgebend ist, in welchem Mengenverhältniss das Element in die verschiedensten Verbindungen eingeht. Die Mengen der verschiedenen Elemente in der Verbindung stehen entweder direkt im Verhältniss der Verbindungsgewichte oder aber im Verhältniss einfacher Multipla derselben.

Dieser Satz bildet das Grundgesetz der chemischen Forschung; wie unzählige Analysen und insbesondere die auf die verschiedenste Weise und mit denkbar grösster Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen der Verbindungsgewichte von Elementen beweisen, gilt der Satz bei denjenigen Vereinigungen von verschiedenen Elementen, die ihrem ganzen

Charakter nach als chemische Verbindungen sich darstellen, mit praktisch absoluter Genauigkeit.

Die Molekularhypothese. Obwohl es durchaus angängig erscheint, auf Grund obiger die Umsetzungen des Stoffes und der Energie betreffender Erfahrungssätze ein chemisches Lehrgebäude zu errichten, in welches sich die Ergebnisse der Erfahrung übersichtlich einordnen lassen, hat man zu diesen Erfahrungssätzen und zwar früher, als man sie erkannt hatte, eine Hypothese über die Konstitution der stofflichen Aggregate zugezogen, welche, obwohl schon im Alterthum aufgestellt, doch erst Anfang dieses Jahrhunderts von Dalton und Wollaston als eine zur tieferen und anschaulicheren Erfassung der chemischen Vorgänge nützliche erwiesen wurde und seitdem in der Entwickelung der Chemie und Physik das leitende Prinzip geblieben ist. Im Sinne dieser Hypothese erfüllt ein stoffliches Aggregat den von ihm eingenommenen Gesammtraum nicht kontinuirlich in allen seinen Punkten, sondern es setzt sich zusammen aus zwar sehr kleinen aber endlichen Massentheilchen, die mehr oder weniger weit von einander entfernt sind und die Moleküle des Stoffes genannt werden. Dass uns die Lücken zwischen den einzelnen Molekülen entgehen und ebensowenig wie diese selber unmittelbarer Erkenntniss zugänglich sind, der unbefangenen Sinneswahrnehmung vielmehr die Materie den Raum stetig zu erfüllen scheint, erklärt sich leicht aus der Kleinheit der Moleküle und unserer Unfähigkeit, so winzige Dimensionen erfassen zu können.

Ob die Molekularhypothese den thatsächlichen Verhältnissen gerecht wird oder nur unserer bisher zweifellos vorhandenen Unfähigkeit, von andern Anschauungen ausgehend zu einer tieferen Erfassung der Naturerscheinungen zu gelangen, ihre Entstehung verdankt, ob vielleicht gerade der weitere Ausbau der Energielehre uns zu einer veränderten und mehr geklärten Auffassung der Materie führen wird, das zu erörtern ist hier weder der Ort noch scheint die Zeit dazu gekommen zu sein. Thatsache ist, und dies ist zunächst das Wichtigste und allein Entscheidende, dass die Molekularhypothese ein Hülfsmittel jedes Zweiges der Naturforschung und insbesondere der Chemie darstellt, wie es mächtiger und vielseitiger noch nirgends anders von theoretischer Spekulation erbracht worden ist; daher sollen denn auch in der folgenden Darstellung der theoretischen Chemie die Anschauungen der Molekularhypothese ganz besondere Berücksichtigung erfahren und auch zuweilen in Fällen benutzt werden, wo man schliesslich ohne sie zwar ebensoweit kommen könnte, wo aber doch Hinzuziehung molekularer Vorstellungen im Interesse der Anschaulichkeit und Kürze des Ausdrucks geboten erscheint. Bis in unsere Tage hat der weitere Ausbau der Molekularhypothese so ungemein häufig unerwartet reiche Früchte positiver Bereicherung unseres Wissens getragen; wie sollte da unser Streben nicht darauf gerichtet sein, unsere Vorstellungen über die Welt der Moleküle immer greifbarer zu gestalten und unser Auge gleichsam mit immer schärferen Mikroskopen zur Betrachtung dieses Mikrokosmos zu bewaffnen?

Der erste grosse Erfolg der Annahme einer diskreten Vertheilung der Materie im Raume war die einfache und anschauliche Erklärung des Gesetzes der konstanten und multiplen Proportionen, die seinem Entdecker Dalton gelang und durch welche jene Hypothese mit einem

Schlage der modernen Naturwissenschaft als ein Phönix aus der Asche altgriechischer Philosophie entstand.

Atom und Molekül. Die Bildung einer chemischen Verbindung aus ihren Elementen ist im Sinne der Molekularhypothese am einfachsten in der Weise aufzufassen, dass die kleinsten Theilchen der Elemente zu den Molekülen der Verbindung zusammentreten. Es müssen also die letzteren theilbar sein und eine solche Theilung findet statt, wenn eine Verbindung in ihre Elemente zerfällt. Wir gelangen so zu der Annahme, dass auch ein Molekül den von ihm eingenommenen Raum nicht kontinuirlich erfüllt, sondern ein Aggregat diskret im Gesammtraum des Moleküls vertheilter Massentheilchen darstellt. Diese Massentheilchen nennen wir „Atome“; die Atome, durch deren Zusammentritt das Molekül entstanden ist, werden gleichartig, wenn dieses einem Elemente, und verschiedenartig sein, wenn dieses einer chemischen Verbindung angehört. Nur im ersteren Falle kann es vorkommen, dass ein Molekül aus einem einzigen Atome besteht. Die Kraft, welche die Atome im Molekülverbande an einander kettet, nennen wir die chemische Verwandtschaft oder Affinität der Atome; auf die Wirkung dieser Kraft haben wir in erster Linie den Umstand zurückzuführen, dass die Eigenschaften der Atome je nach dem Molekülverbande, dem sie angehören, so stark variiren, und dass die Eigenschaften der Verbindungen häufig so sehr verschieden sind von denen der freien Elemente.

Viele Erfahrungsthatsachen sprechen für die an sich einleuchtende Annahme, dass die Atome eines und desselben Elementes gleich schwer sind und dass die Moleküle einer einheitlichen chemischen Verbindung sämmtlich gleiche Zusammensetzung besitzen. Dann muss offenbar das Gewichtsverhältniss, mit welchem die verschiedenen Elemente in eine chemische Verbindung eingegangen sind, gleichzeitig das Gewichtsverhältniss darstellen, mit welchem die einzelnen Elemente im Molekül der Verbindung enthalten sind; da nun immer eine bestimmte Anzahl Atome zum Molekül einer Verbindung zusammentritt, gleichgültig wie dieselbe entstanden ist, so muss auch ihre Zusammensetzung immer eine ganz bestimmte sein. Da ferner ein Molekül einer Verbindung von jeder Gattung Atome immer eine ganze und zwar meistens nicht grosse Zahl enthält, so müssen die Mengenverhältnisse, mit welchen die Elemente in die verschiedenen Verbindungen eingehen, entweder direkt im Verhältnisse der Atomgewichte oder aber im Verhältniss einfacher Multipla derselben stehen. Diese Forderungen der Atomtheorie bestätigt die Erfahrung im vollsten Maasse; der letztere Satz enthält das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen, bringt aber zugleich darin eine wesentliche Erweiterung jenes Erfahrungssatzes, dass er den rein empirisch ermittelten Verbindungsgewichten eine anschauliche Bedeutung ertheilt. Im Sinne der Atomtheorie müssen die Verbindungsgewichte und die Atomgewichte offenbar im einfachen rationalen Verhältnisse stehen; letzteres lässt sich jedoch ohne neue Erfahrungsthatsachen nicht frei von Willkür ermitteln und erst im Kapitel über Atomgewichtsbestimmungen wird der Weg dargelegt werden, welcher zu den gegenwärtig als sicher (bis auf die Beobachtungsfehler, die den analytischen Bestimmungen der Verbindungsgewichte anhaften) angenommenen Werthen der relativen Atomgewichte geführt hat.

Tabelle der Elemente. Da man von den stöchiometrischen Verbindungsverhältnissen nur zu den relativen, nicht zu den absoluten Atomgewichten gelangen kann, so handelt es sich um die Wahl einer Einheit derselben. Von Dalton wurde das Atomgewicht des Wasserstoffs als das kleinste unter allen Elementen hierzu gewählt; da aber gerade die genaue Feststellung der relativen Verbindungsgewichte bezüglich des Wasserstoffs experimentelle Schwierigkeiten bietet und ausserdem die meisten Verbindungsgewichte der Elemente aus Sauerstoffverbindungen bestimmt wurden, so legte Berzelius das Atomgewicht des Sauerstoffs zu Grunde, welches er gleich 100 setzte, um keine Atomgewichte kleiner als eins werden zu lassen. Neuerdings ist man aus mancherlei Gründen wieder zur Dalton'schen Einheit zurückgekehrt; allein der Uebelstand, dass das Verhältniss, in welchem Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Wasser vereinigen, noch nicht mit hinreichender Genauigkeit (höchstens bis auf einige Promille) sich hat feststellen lassen, besteht nach wie vor und es müsste nach jeder neuen Bestimmung dieses Verhältnisses eine Umrechnung sämmtlicher Atomgewichte erfolgen. Dass gerade das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs einer scharfen Bestimmung so grosse Schwierigkeiten bietet, erklärt sich aus dem Umstande, dass dieses Gas so ungemein schwierig genügend rein und genügend genau sich wägen lässt.

Es ist daher von verschiedenen Seiten [1]) neuerdings ein vermittelnder Vorschlag gemacht worden, dessen allgemeine Annahme wohl nur Frage einer kurzen Zeit sein kann. Das Verhältniss der Atomgewichte des Wasserstoffs und Sauerstoffs ist nahe 1 : 16; wenn man daher als Normale des Atomgewichts den Sauerstoff annimmt, dieses aber nicht gleich 1, sondern

$$O = 16{,}000$$

setzt, so wird das Atomgewicht des Wasserstoffs nicht genau aber sehr nahe gleich 1 und mit dem Vortheile der Dalton'schen Einheit diejenige der Berzelius'schen Wahl vereinigt; man ist so der fatalen Nothwendigkeit gänzlich überhoben, nach jeder genaueren Bestimmung der Zusammensetzung des Wassers eine Aenderung der Atomgewichte aller übrigen Elemente vornehmen zu müssen. Eine Einigung über diesen Punkt wäre wünschenswerth; zur Zeit sind allerdings die Atomgewichte bezogen auf

$$H = 1{,}000$$

noch in allgemeinerem Gebrauch.

In der folgenden Tabelle sind neben den Namen der Elemente, welche nach der Grösse ihres Atomgewichts geordnet sind, ihre chemischen Zeichen und ihre Atomgewichte aufgeführt. Unter I. befinden sich die von Lothar Meyer und Seubert [2]) unter Annahme von H = 1,000, unter II. die von Ostwald [3]) unter Annahme O = 16,000, unter III. einige neuerdings von W. A. Noyes [4]) unter der gleichen Annahme berechnete Atomgewichte aufgeführt.

---

[1]) Vergl. darüber Ostwald, Allg. Chem. I. 20. Leipzig 1891.
[2]) Die Atomgewichte der Elemente. Leipzig 1883.
[3]) l. c. 18—138.
[4]) B. **24.** 238 (1891).

Substanz	Symbol	I	II	III
Wasserstoff	H	**1,000**	1,0032	1,007
Lithium	Li	7,01	7,030	7,03
Beryllium	Be	9,08	9,10	—
Bor	B	10,9	11,0	10,93
Kohlenstoff	C	11,97	12,003	12,00
Stickstoff	N	14,01	14,041	14,04
Sauerstoff	O	15,96	**16,000**	**16,00**
Fluor	F	19,06	18,99	19,11
Natrium	Na	23,00	23,058	23,05
Magnesium	Mg	24,3	24,38	24,00
Aluminium	Al	27,04	27,08	27,11
Silicium	Si	28,3	28,40	28,07
Phosphor	P	30,96	31,03	31,04
Schwefel	S	31,98	32,063	32,06
Chlor	Cl	35,37	35,453	35,45
Kalium	K	39,03	39,136	39,13
Calcium	Ca	39,91	40	40,01
Scandium	Sc	43,97	44,09	—
Titan	Ti	48,0	48,13	—
Vanadium	V	51,1	51,21	—
Chrom	Cr	52,45	52,15	52,58
Mangan	Mn	54,8	55,09	54,93
Eisen	Fe	55,88	56,0	56,02
Nickel	Ni	58,6	58,5	58,74
Kobalt	Co	58,6	59,1	58,75
Kupfer	Cu	63,18	63,44	63,34
Zink	Zn	65,10	65,38	65,04
Gallium	Ga	69,9	69,9	—
Germanium	Ge	72,3	72,32	—
Arsen	As	74,9	75,00	75,1
Selen	Se	78,87	79,07	—
Brom	Br	79,76	79,963	79,96
Rubidium	Rb	85,2	85,44	—
Strontium	Sr	87,3	87,52	87,52
Yttrium	Y	88,9	89,0	—
Zirkonium	Zr	90,4	90,67	—
Niobium	Nb	93,7	94,2	—
Molybdän	Mo	95,9	96,1	—

Substanz	Symbol	I	II	III
Rhodium	Rh	104,1	103,1	—
Ruthenium	Ru	103,5	103,8	—
Palladium	Pal	106,35	106,7	—
Silber	Ag	107,66	107,938	107,93
Cadmium	Cd	111,7	112,08	111,98
Indium	In	113,6	113,7	—
Zinn	Sn	118,8	118,10	117,64
Antimon	Sb	119,6	120,29	119,9
Tellur	Te	125,0	125	—
Jod	J	126,54	126,864	126,86
Cäsium	Cs	132,7	132,88	—
Baryum	Ba	136,9	137,04	137,2
Lanthan	La	138	138,5	—
Cer	Ce	139,9	140,2	—
Neodym	Nd	—	140,8	—
Praseodym	Pr	—	143,6	—
Samarium	Sa	—	150	—
Erbium	Er	166	166	—
Decipium	Dp	—	171	—
Ytterbium	Yb	172,6	173,2	—
Tantal	Ta	182	182,8	—
Wolfram	W	183,6	184,0	—
Osmium	Os	191	191,6	—
Iridium	Ir	192,5	193,18	—
Platin	Pt	194,3	194,83	194,78
Gold	Au	196,7	197,25	195,69
Quecksilber	Hg	199,8	200,4	200,3
Thallium	Tl	203,7	204,15	204,2
Blei	Pb	206,4	206,911	206,91
Wismuth	Bi	207,3	208,01	208
Thorium	Th	232,0	232,4	—
Uran	U	239,0	239,4	240,4

Erstes Buch.

Die allgemeinen Eigenschaften der Stoffe.

I. Kapitel.

Der gasförmige Aggregatzustand.

Allgemeine Eigenschaften der Gase. Die im gasförmigen Aggregatzustande befindliche Materie besitzt die Fähigkeit, jeden dargebotenen Raum vollständig und, wenn nicht äussere Kräfte, wie z. B. die Schwere, einwirken, in allen Punkten mit gleicher Dichtigkeit zu erfüllen. Die Gastheilchen sind gegen einander leicht verschiebbar, und diese Kleinheit der inneren Reibung bringt es mit sich, dass man einer Gasmasse bei konstant gehaltenem Volum ohne merklichen Arbeitsaufwand jede beliebige Form ertheilen kann; das Gefäss allein, in welchem eine Gasmasse aufbewahrt ist, bedingt durch seine Form und Inhalt die Gestalt und Dichte des eingeschlossenen Gases.

Wohl aber beansprucht eine Aenderung des Volumens und die damit nothwendig verbundene Aenderung der Dichtigkeit einen erheblichen Arbeitsaufwand. Da die Gase eben das Bestreben haben, einen möglichst grossen Raum einzunehmen, oder, mit anderen Worten, auf die Wände des umschliessenden Gefässes, welche sie diesem Bestreben Folge zu leisten verhindern, einen Druck ausüben, so muss bei einer Verkleinerung ihres Volumens äussere Arbeit geleistet, und bei einer Vergrösserung desselben äussere Arbeit gewonnen werden.

In ihrem gegenseitigen Verhalten sind die Gase durch die Fähigkeit unbeschränkter gegenseitiger Durchdringbarkeit ausgezeichnet; man kann die stofflich verschiedensten Gase mit einander in allen Verhältnissen mischen und bedarf es hierzu nicht nur keines Aufwandes äusserer Arbeit, sondern es ist vielmehr ein Vorgang, der „von selbst“ vor sich geht und dementsprechend die Möglichkeit darbietet, aus ihm äussere Arbeit zu gewinnen.

Charakteristisch ist ferner, wenigstens bei den Versuchsbedingungen, unter denen man mit den Gasen zu operiren pflegt, die geringe Dichtigkeit, mit welcher die Materie im gasförmigen Zustande den Raum erfüllt; so wiegt 1 ccm atmosphärischer Luft unter Atmosphärendruck bei 0^0 nur das 0,001293fache eines Kubikcentimeters Wasser. Allein es ist dies kein wesentliches Merkmal des Gaszustandes, weil man (unter gewissen Bedingungen) ein Gas durch Erhöhung des äusseren Druckes

bis auf jede beliebige Dichtigkeit bringen kann; wohl aber resultirt aus der grossen Dissipation der Materie, welche wir bei den nicht zu stark comprimirten Gasen antreffen, eine deutlich ausgesprochene Einfachheit der Gesetze, durch welche ihr physikalisches wie chemisches Verhalten geregelt wird, Gesetze übrigens, welche in der Entwickelung unserer Anschauungen der Materie sowohl wie auch für die Auffassung der chemischen Vorgänge von fundamentaler Bedeutung geworden sind. Da wir von den Gasgesetzen eine grosse Anzahl Anwendungen machen werden, so mögen dieselben in Folgendem und zwar in einer für die späteren Anwendungen geeigneten Fassung aufgezählt werden; in einem späteren Abschnitt wird dann auf die Veränderungen aufmerksam gemacht werden, welche diese Gesetze für die bis zu grosser Dichtigkeit komprimirten Gase erfahren.

Die Gasgesetze. 1. Druck p und Volum v eines Gases sind bei konstanter Temperatur einander umgekehrt proportional, d. h. $pv = $ konstant (Gesetz von Boyle-Mariotte).

2. Infolge einer bestimmten Temperatursteigerung wächst bei konstantem Volum der Druck (oder, was im Sinne des ersten Gesetzes damit identisch ist, bei konstantem Druck das Volum) einer Gasmasse um einen von der Natur des Gases und von der Anfangstemperatur unabhängigen Betrag, und zwar beträgt die einer Temperatursteigerung von 1° C. entsprechende Druckzunahme $\frac{1}{273}$ desjenigen Druckes, welchen das Gas bei 0° im gleichen Volum ausüben würde. Bei der Temperatur t ist demgemäss, wenn p_0 und v_0 Druck und Volum bei 0° bezeichnen,

$$p = p_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right) = p_0 (1 + 0{,}003665\, t)$$

der Druck, welchen das Gas bei konstant gehaltenem Volum ausüben würde, und

$$v = v_0 (1 + 0{,}003665\, t)$$

das Volum, welches das Gas bei konstant gehaltenem Druck einnehmen würde (Gesetz von Gay-Lussac).

3. Gehen verschiedene Gase eine chemische Verbindung ein, so treten gleiche oder in einfachem rationalem Zahlenverhältnisse stehende Volumina der einzelnen Gase (gemessen natürlich unter vergleichbaren Bedingungen) in Reaktion, und das Volum der entstandenen Verbindung steht, wenn gasförmig, ebenfalls in einem einfachen Zahlenverhältnisse zu dem ihrer Komponenten (Gesetz von Gay-Lussac).

4. Der von einem Gasgemische auf die Wände des einschliessenden Gefässes ausgeübte Druck ist ebenso gross wie die Summe der Drucke, welche die einzelnen Gase ausüben, wenn sie allein das Gefäss erfüllen würden. (Dalton's Gesetz.)

Die obigen Gesetze sind der Ausdruck unmittelbarer Erfahrung; sie sind nicht frei von Ausnahmen, indem es Gase gibt (z. B. Stickstoffdioxyd, Joddampf bei hoher Temperatur etc.), welche sich keineswegs dem äusseren Drucke proportional komprimiren lassen und nicht entfernt der absoluten Temperatur proportional sich ausdehnen; allein in

allen diesen Fällen hat es sich nachweisen lassen, wie wir es bei Besprechung der Dissociationsgesetze erkennen werden, dass mit der Volum- oder Temperaturänderung eine chemische Umsetzung verbunden ist, und dass, wenn man diese in Rechnung setzt, die Gasgesetze ihre Gültigkeit voll und ganz bewahren.

Hypothese von Avogadro. Zur Erklärung der Gasgesetze, insbesondere der Thatsache, dass die Verbindungen der Gase stets nach sehr einfachen Volumenverhältnissen erfolgen, stellte Avogadro 1811 eine Hypothese auf, die nach vielen Anfechtungen schliesslich zu einem wichtigen Fundamente der Molekularphysik sowie der gesammten chemischen Forschung geworden ist. Nach dieser Hypothese enthalten sämmtliche Gase unter gleichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes in der Volumeinheit die gleiche Anzahl Moleküle. Es verhalten sich also die unter gleichen äusseren Bedingungen gemessenen Dichten der Gase wie ihre Molekulargewichte.

Beweisen lässt sich diese Hypothese natürlich eben so wenig wie die Molekularhypothese überhaupt, aber sie erscheint von vornherein sehr plausibel, weil sie uns die Gültigkeit des dritten Gasgesetzes in einfachster Weise erklärt. Die zahlreichen Erfolge ferner, welche bei ihrer konsequenten Anwendung erzielt worden sind, bedeuten eben so viele zu ihren Gunsten sprechende Zeugen; das durch Forschungen rein chemischen Charakters erschlossene Molekulargewicht zeigte sich häufig in überraschender Uebereinstimmung mit dem aus der Dampfdichte der Gase berechneten. Auf einem ganz unabhängigen Wege führt ferner, wie weiter unten aus einander gesetzt werden wird, die kinetische Theorie der Gase zu der gleichen Annahme. Die Nützlichkeit der Hypothese wird ferner dadurch in ein helles Licht gerückt, dass sie sich, wie in der Theorie der Lösungen gezeigt werden wird, auch auf in verdünnter Lösung befindliche Stoffe übertragen lässt und sich hier von früher ungeahnter Anwendbarkeit erwiesen hat. Schliesslich spricht überzeugend zu Gunsten der Hypothese der Umstand, dass sie auch dort erfolgreich hat durchgeführt werden können, wo anfänglich eine eklatante Ausnahme vorzuliegen schien. Einzelne Gase, wie z. B. der Dampf des Salmiaks, Ammoniumkarbamats und verwandter Stoffe zeigten eine bedeutend kleinere Dampfdichte, als sich aus ihrer chemischen, nach allen Analogien ihnen zukommenden Formel mittelst der Regel Avogadro's berechnet. Im Sinne der letzteren muss man diese Stoffe als mehr oder weniger vollständig dissociirt annehmen, worauf Kopp und Cannizaro ziemlich gleichzeitig (1858) aufmerksam machten — eine Anschauungsweise, die nicht nur an einer ungemein vielseitigen Erfahrung ihre vollständige Bestätigung erhielt, sondern zu einer unerwarteten Vertiefung unserer Kenntniss über das Wesen chemischer Vorgänge geführt hat. Das Nähere hierüber kann erst bei Besprechung der Dissociationserscheinungen bei Gasen erfolgen.

Mit Hülfe von Avogadro's Regel lassen sich die Gasgesetze[1]) in folgender Form zusammenfassen. Ziehen wir von den verschiedenen Gasen eine g-Molekel in Betracht (d. h. das Molekulargewicht, ausgedrückt in g, also z. B. 2 g H_2, 32 g O_2, 18 g H_2O u. s. w.), so besteht

---

[1]) Horstmann, B. **14.** 1243 (1881).

zwischen p, v und der von -273^0 an gezählten Temperatur T folgende einfache Beziehung:

$$pv = RT.$$

Der Faktor R hängt nur von den gewählten Maasseinheiten ab, und ist insbesondere unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des betreffenden Gases.

Nach Regnault's Messungen über die Dichte der sogenannten „permanenten Gase" würde der Druck, welchen eine g-Molekel eines Gases bei 0^0 auf die Wände des Gefässes ausübt, 22,35 Atmosphären betragen, d. h. einem Drucke von $22{,}35 \times 760$ mm Quecksilber von 0^0 entsprechen, wenn der dem Gase dargebotene Raum einen Liter beträgt. Zählen wir also, wie üblich, den Druck in Atmosphären und das Volum in Litern, so wird

$$pv = \frac{22{,}35\,T}{273} = 0{,}0819\,T.$$

Der Zahlenfaktor, welcher in obiger, ungemein häufig bei Rechnungen der verschiedensten Art zu verwendenden Gleichung vorkommt, ist mit einiger, wenn auch für die meisten Zwecke als unbedeutend anzusehenden Unsicherheit behaftet. Dieselbe findet weniger ihren Grund in den Messungen, mittelst deren die Berechnung des Zahlenfaktors erfolgt ist, wie darin, dass die verschiedenen Gase den Gesetzen, welche zur Aufstellung obiger Formel führten, nicht streng gehorchen, wenigstens nicht bei den Drucken, auf welche sich die Messungen erstrecken. Man gelangt also zu einem verschiedenen Werthe für R, je nachdem man vom Sauerstoff, vom Wasserstoff, vom Wasserdampf u. s. w. ausgeht, und wiederum zu einem andern Werthe von R, wenn man anstatt der bei 0^0 die bei einer andern Temperatur gewonnenen Resultate zu Grunde legt; doch zählen die Schwankungen des Zahlenfaktors, wenn man die Zahlenwerthe Messungen entnimmt, welche mit sich normal verhaltenden Gasen gewonnen sind, nur nach Bruchtheilen eines Prozentes.

Stehen n g-Moleküle verschiedener Gase unter dem Druck P und erfüllen sie bei der Temperatur T das Volumen V, so hat man natürlich im Sinne des Dalton'schen Gesetzes

$$PV = nRT.$$

Die Zählung der Temperatur von -273^0 an nennt man die absolute Temperaturzählung und T die absolute Temperatur. Nimmt man die Gültigkeit der Gasgleichung auch bis zu kleinen Werthen von T an (welche übrigens für die praktischen Anwendungen der Gasgleichung irrelevant ist), so gelangt man zu dem Resultate, dass ein bis zu -273^0 Celsius abgekühltes Gas auf die Wände des Gefässes keinen Druck mehr ausübt; man nennt diesen Punkt den „absoluten Nullpunkt".

Durch die mechanische Wärmetheorie ist obige Formel mit einer Anzahl der verschiedensten Vorgänge verknüpft, weil man sich der Gasgesetze bediente, um die Verwandlungsfähigkeit der Wärme in äussere Arbeit zu ermitteln (S. 10); in allen thermodynamisch gewonnenen Formeln, in welchen die „absolute Temperatur" fast immer eine wichtige Rolle spielt, ist demgemäss implicite die Gasgleichung enthalten. Kaum ein Naturgesetz ist bis jetzt zu ähnlicher Verwendbarkeit gelangt, wie das durch die Gasgleichung ausgedrückte.

Erweiterung der Gasgesetze mit Hülfe der mechanischen Wärmetheorie. Mit Hülfe der in der Einleitung vorangeschickten Prinzipien der Thermodynamik lassen sich für alle Gase, die den soeben mitgetheilten Gesetzen folgen, die strenge Gültigkeit einiger sehr wichtiger neuer Relationen im voraus erschliessen.

Zunächst werde die Aufgabe gelöst, die Arbeit A zu berechnen, welche bei der Kompression einer g-Molekel eines Gases bei der absoluten (während der Kompression konstant erhaltenen) Temperatur T von Druck p_1 (Volumen v_1) auf den Druck p_2 (Volumen v_2) geleistet werden muss. Die Kenntniss dieser Arbeitsgrösse ist nicht nur für die unten folgenden Ueberlegungen, sondern auch für die Betrachtung einer grossen Anzahl der verschiedensten Erscheinungen unbedingt erforderlich.

Lassen wir das Volumen v eines Gases vom Drucke p um dv zunehmen, so wird hierbei vom Gase die Arbeit pdv geleistet; verringern wir das Volumen v_1 einer g-Molekel eines beliebigen Gases auf v_2, so ist demgemäss die Arbeit $\int_{v_2}^{v_1} p\,dv$ aufzuwenden. Beachten wir, dass

$$pv = RT$$

so wird

$$A = \int_{v_2}^{v_1} p\,dv = RT \int_{v_2}^{v_1} \frac{dv}{v} = RT \ln \frac{v_1}{v_2} = RT \ln \frac{p_2}{p_1},$$

wo ln den natürlichen Logarithmus bedeutet. Es ist A also

1. nur abhängig von dem Verhältniss des anfänglichen zum schliesslichen Drucke bezw. Volumen, unabhängig vom absoluten Betrage beider Grössen;
2. der absoluten Temperatur proportional;
3. für die verschiedenen Gase gleich gross.

Wählen wir als Einheit der Arbeit diejenige, welche geleistet wird, wenn der Druck einer Atmosphäre während einer Volumzunahme eines Liters wirksam ist, so wird nach dem Früheren (S. 22)

$$A = 0{,}0819\,T \ln \frac{p_2}{p_1} = 0{,}0819\,T \ln \frac{v_1}{v_2}.$$

Wählen wir hingegen als Einheit der Arbeit, wie häufiger üblich, diejenige, welche geleistet wird, wenn wir ein Gramm um ein Centimeter gegen die Richtung der Erdanziehung heben, so ist zu beachten, dass der Druck einer Atmosphäre, d. h. einer Quecksilbersäule von 76 cm Höhe, pro Quadratdecimeter

$$100 \times 76 \times 13{,}596 = 103360 \text{ g-Gewicht}$$

beträgt, dass daher, wenn dieser Druck das Volumen eines Liters überwindet, obiger Kraft also um die Länge von 10 cm entgegenwirkt, A den Werth annimmt:

$$A = 84700\,T \ln \frac{p_2}{p_1} \text{ cmg}.$$

Drücken wir schliesslich A im kalorischen Maasse, d. h. in g-Kalorien aus, so erhält man

$$A = \frac{84700}{42440} T \ln \frac{p_2}{p_1},$$

d. h. sehr nahe

$$A = 2{,}00\ T \ln \frac{p_2}{p_1}\ \text{g-cal.},$$

weil ein g um 42440 cm gehoben werden muss, um eine Arbeit zu leisten, welche, auf irgend eine Weise in Wärme umgesetzt, die Temperatur eines g Wassers um 1^0 zu erhöhen vermag.

Die Erfahrung lehrt nun, dass, wenn man zwischen zwei Gefässe, welche ein gleiches Gas, aber unter verschiedenem Drucke enthalten, eine Verbindung herstellt, so dass eine Ausgleichung des Druckes erfolgt, bei diesem Vorgange keine merkbare Wärmeentwickelung oder Wärmeabsorption erfolgt, wenn der Druck in dem komprimirten Gase nicht zu gross ist (Gay-Lussac, Joule, Regnault). Man kann dies auch so ausdrücken, dass die Energie eines Gases von seinem Volumen unabhängig ist.

Aus diesem Erfahrungssatze folgt nun durch eine thermodynamische Betrachtung in einfacher Weise, dass bei der Kompression eines Gases die aufgewendete Arbeit als Wärme nach aussen abgegeben, bei der Dilatation umgekehrt die geleistete Arbeit als Wärme von aussen aufgenommen wird. Denn denken wir uns folgenden isothermen Kreisprozess ausgeführt: Die g-Molekel eines Gases erfülle das Volumen v bei der Temperatur T und stehe unter dem Drucke p. Es werde dieser Gasraum mit einem Vakuum vom Volumen v' in Verbindung gesetzt — geleistete Arbeit und Wärmeentwickelung $= 0$ — und hierauf dieser Vorgang rückgängig gemacht, indem wir das Gas von dem Volumen $v' + v$ wieder auf das anfängliche zurückbringen — aufzuwendende Arbeit $= RT \ln \frac{v + v'}{v}$, Wärmeentwickelung $= Q$ —. Da hiernach alles wieder im früheren Zustande sich befindet, so muss nach dem ersten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie die Wärmeentwickelung gleich der aufzuwendenden Arbeit, nämlich

$$Q = RT \ln \frac{v + v'}{v}$$

sein, d. h. die bei der Kompression eines Gases aufzuwendende Arbeit erscheint in Gestalt von Wärme wieder.

Nun wird bei dem Gay-Lussac'schen Versuche das überströmende Gas in dem leeren Ballon komprimirt, in dem gefüllten dilatirt; es muss demgemäss nach dem soeben abgeleiteten Satze in jenem Entwickelung, in diesem Absorption von Wärme stattfinden, was die Erfahrung vollkommen bestätigt. Nur in Summa ist bei obigem Versuch die entwickelte Wärmemenge ebenso gross wie die absorbirte, so dass weder Wärme nach aussen hin abgegeben noch von aussen her aufgenommen wird.

Der gleiche Erfahrungssatz gibt uns über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme der Gase von ihrem Drucke Aufschluss. Wenn wir ein Gas erwärmen, so wird im allgemeinen mit der

Temperatur sowohl der vom Gase ausgeübte Druck wie auch das vom Gase eingenommene Volumen variiren; je nach Art der Aenderung dieser Grössen wird nun auch die zu einer bestimmten Temperaturerhöhung erforderliche Wärmemenge sich ändern, wie sowohl die Erfahrung als eine Ueberlegung von den durch das Gesetz der Erhaltung der Energie gelieferten Gesichtspunkten aus beweist. Am einfachsten der Betrachtung zugänglich sind aber folgende beide Grenzfälle: 1. Wir führen der g-Molekel eines Gases diejenige Wärmemenge C_p zu, welche die Temperatur derselben um 1^0 erhöht, während wir die Erwärmung so leiten, dass während derselben der *Druck* konstant bleibt. 2. Wir führen der g-Molekel eines Gases diejenige Wärmemenge C_v zu, welche die Temperatur derselben um 1^0 erhöht, während wir die Erwärmung so leiten, dass während derselben das *Volum* konstant bleibt. Diese Wärmemengen C_p und C_v nennt man die *Molekularwärme bei konstantem Druck und bei konstanter Temperatur*; durch Division mit dem Molekulargewicht des betreffenden Gases erhält man die *spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstanter Temperatur.*

Erwärmen wir nun eine g-Molekel eines Gases bei konstantem Volumen v um 1^0 — zugeführte Wärme $= C_v$ —, verbinden das Gas mit einem ausgepumpten Ballon vom Volumen v′, so dass nun die g-Molekel auf das Volum $v + v'$ gebracht wird — Wärmeentwickelung und äussere Arbeit $= 0$ — kühlen wiederum um 1^0 ab — abgegebene Wärmemenge $= C_{v+v'}$ — und bringen die g-Molekel wieder auf das ursprüngliche Volumen v, indem wir das Vakuum v′ wiederherstellen — Wärmeentwickelung und äussere Arbeit $= 0$. Da bei diesem Kreisprozess alles wieder zum früheren Zustand zurückgekehrt, äussere Arbeit aber nicht geleistet worden ist, so muss sein

$$C_v = C_{v+v'}$$

d. h. *die Molekularwärme* (und demgemäss auch die spezifische Wärme) *der Gase bei konstantem Volum ist vom eingenommenen Volum unabhängig.*

Besondere Wichtigkeit kommt dem Verhältniss k der Molekularwärmen bei konstantem Druck und Volum zu:

$$k = \frac{C_p}{C_v} = \frac{c_p}{c_v}.$$

Wir gelangen zu demselben durch folgende Ueberlegung. Wir erwärmen eine g-Molekel eines Gases vom anfänglichen Volum v um 1^0 unter dem konstant gehaltenen Drucke p — zugeführte Wärme $= C_p$ — machen die durch die Erwärmung erfolgte Ausdehnung von v auf $v\left(1 + \frac{1}{T}\right)$ wieder rückgängig — wobei der äussere Druck p die Arbeit $\frac{pv}{T}$, äquivalent $\frac{R^1}{42440} = 2{,}00$ g-cal. leistet — und bringen das Gas wieder auf den anfänglichen Zustand, indem wir bei konstant gehaltenem Volum v abkühlen — abgegebene Wärmemenge $= C_v$ —. Da während dieses Kreisprozesses Wärme nicht verloren gegangen sein kann, so muss

$$C_p - C_v = C_v (k - 1) = 2{,}00 \text{ g-cal.} = \frac{R}{42440}$$

sein. Da ferner C_v von v unabhängig ist, so muss hiernach auch C_p von p unabhängig sein, d. h. auch die Molekularwärme (und demgemäss auch die spezifische Wärme) der Gase bei konstantem Druck ist vom Drucke, bei dem die Erwärmung stattfindet, unabhängig.

Die soeben abgeleitete Gleichung

$$J (C_p - C_v) = R,$$

wo J das mechanische Wärmeäquivalent bedeutet, besitzt neben der praktischen Bedeutung, bei Kenntniss der einen spezifischen Wärme eines Gases die andere berechnen zu können, insofern ganz besonderes historisches Interesse, als mit ihrer Hülfe J. R. Mayer 1842 zum ersten Male zu einer Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents gelangte.

Was nun die experimentelle Ermittelung der spezifischen Wärmen betrifft, so ist die spezifische Wärme bei konstantem Druck direkt nach einer der gewöhnlichen Mischungsmethode nachgebildeten, indem erwärmte Gase durch ein vom Wasser eines Kalorimeters umspültes Schlangenrohr geleitet wurden, zuerst von Delaroche und Bérard (1813), sodann mit grosser Sorgfalt von Regnault (1853) und neuerdings besonders eingehend mit Rücksicht auf die Aenderung der spezifischen Wärme der Gase mit der Temperatur von E. Wiedemann (1876) gemessen worden. Die Resultate der letzten beiden Forscher stimmen im Grossen und Ganzen gut überein; es bestätigte sich der oben abgeleitete Satz, wonach die spezifische Wärme bei konstantem Drucke von äusserem Drucke unabhängig ist, vollkommen; wohl aber variirte sie theilweise recht beträchtlich mit der Temperatur, und zwar stets in dem Sinne, dass sie mit steigender Temperatur zunahm. So fand E. Wiedemann z. B. für die spezifische Wärme von

	bei 0°	bei 100°	bei 200°
Kohlensäure	0,1952	0,2169	0,2387
Aethylen	0,3364	0,4189	0,5017
Stickstoffoxydul	0,1983	0,2212	0,2442
Ammoniak	0,5009	0,5317	0,5629

Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und Wasserstoff besitzen eine von der Temperatur fast unabhängige spezifische Wärme und zwar schwankt ihre Molekularwärme nur wenig um den Werth 6,9.

Der Versuch einer genaueren direkten Bestimmung der spezifischen Wärme bei konstantem Volum scheitert an dem Umstande, dass die an der Erwärmung theilnehmende Umhüllung des Gases eine gegen die des letzteren grosse Wärmekapazität besitzt und die Messungen dadurch ungenau werden. Man kann jedoch einerseits zu ihrer Kenntniss mit Hülfe der oben abgeleiteten einfachen Beziehung zwischen den beiden spezifischen Wärmen gelangen — die Molekularwärme bei konstantem Druck liefert ja hiernach einfach um 2,00 vermindert die Molekular-

wärme bei konstantem Volum — andererseits hat sich die direkte Bestimmung des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen k auf folgenden beiden Wegen sicher ausführen lassen.

1. Methode von Clément und Desormes. In einem grossen Ballon befindet sich das zu untersuchende Gas eingeschlossen unter dem Drucke P_1, welchen man passend ein wenig grösser als den Atmosphärendruck P wählt. Man öffnet für einen Augenblick den Ballon, so dass der Druck im Innern des Gefässes auf den Atmosphärendruck sinkt, und verschliesst denselben wieder möglichst schnell. Infolge der Dilatation des Gases hat sich dasselbe abgekühlt; es wird also von aussen Wärme einströmen und der Druck im Innern des Ballons infolgedessen über den Atmosphärendruck steigen, etwa auf den Werth P_2.

Wir leiten die Formel für den Fall ab, dass P_1 und demgemäss um so mehr P_2 von P sehr wenig verschieden sind, so dass, wenn wir

$$P_1 = P + p_1$$
$$P_2 = P + p_2$$

setzen, p_1 und p_2 im Vergleich zu P_0 sehr kleine Grössen sind, eine Voraussetzung, welche bei der praktischen Ausführung des Versuchs realisirt werden muss.

Wenn V das Volumen des Ballons bedeutet, so ist bei der Oeffnung desselben eine unter dem Atmosphärendruck P das Volum $V \times \frac{p_1 - p_2}{P_0}$ erfüllende Quantität des Gases entwichen, welche demgemäss gegen den Atmosphärendruck die Arbeit $V(p_1 - p_2)$ geleistet hat. Dieser Arbeitsgrösse entsprach die Abkühlung des Gases infolge der Ausströmung; unter der Annahme, dass die im Moment des Ausströmens dem Gase von aussen zugeführte Wärmemenge verschwindend sei oder, wie man sagt, die Dilatation „adiabatisch“ erfolgt, berechnet sich die Abkühlung t, um welche das Gas unter die Versuchstemperatur T heruntersank, aus der Beziehung:

$$\frac{t}{T} = \frac{p_2}{P},$$

weil bei der wieder erfolgten Erwärmung von T auf T + t, welche nach Schliessung des Ballons durch die von aussen einströmende Wärme hervorgebracht wurde, der Druck des Gases von P auf $P + p_2$ stieg. Diese Erwärmung geschah bei konstant erhaltenem Volumen; da im Ballon $\frac{PV}{RT}$ g-Molekeln (S. 21) enthalten waren, so entsprach sie der Zufuhr von

$$t\frac{PV}{RT} C_v = \frac{p_2 V}{R} C_v \text{ g-cal.}$$

und muss, mit dem mechanischen Wärmeäquivalent multiplizirt, der oben berechneten, vom Gase geleisteten Arbeit gleich sein:

$$p_1 - p_2 = J\frac{p_2}{R} C_v.$$

Multipliziren wir diese Gleichung mit der früher (S. 26) abgeleiteten

$$J C_v (k - 1) = R,$$

so wird

$$k = \frac{p_1}{p_1 - p_2}.$$

Infolge des unvermeidlichen Umstandes, dass bereits während des Ausströmens das sich abkühlende Gas den Gefässwänden Wärme entzieht, wird die Abkühlung t und demgemäss auch der für p_2 gemessene Werth, also auch k selber zu klein ausfallen; man drückt jedoch die Fehlerquelle auf ein Minimum herab, wenn man mit möglichst grossen Ballons und möglichst kleinen Druckdifferenzen operirt.

Auf diesem Wege ist von Röntgen (1870) für trockene Luft

$$k = 1{,}4053$$

gefunden worden.

2. Bestimmung mit Hülfe der Schallgeschwindigkeit (Dulong; Kundt). Nach einer von Laplace zuerst abgeleiteten Formel ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles u durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$u = \sqrt{\frac{p}{d} k},$$

worin d die Dichte des betreffenden Gases bedeutet. Das Verhältniss der Schallgeschwindigkeiten zweier Gase u_1 und u_2, mit den Dichten d_1 und d_2, beträgt also, gemessen unter gleichen Bedingungen des Drucks und der Temperatur,

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{k_1 \; d_2}{k_2 \; d_1}},$$

oder, indem wir die Molekulargewichte der Gase einführen,

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{k_1 \; M_2}{k_2 \; M_1}}.$$

Das Verhältniss zweier Schallgeschwindigkeiten ist nun nach einer von Kundt[1]) angegebenen Methode einer genauen Messung zugänglich. Bringt man durch Anreiben mittelst eines schwach angefeuchteten Tuches den in seiner Mitte eingeklemmten Glasstab G (cf. Fig. 1) zum Ansprechen seines Longitudinaltons, so wird die in dem Glas-

Fig. 1.

rohr befindliche Luftart in stehende Wellen gerathen, welche durch in letzteres eingeführten feinen Staub (Korkpulver, Kieselsäure oder dergl.) dem Auge sichtbar und der direkten Messung zugänglich gemacht werden. Durch Verschieben des das andere Ende des Rohres absperrenden Verschlusses E findet man leicht den Punkt, wo die stehenden Wellen sich am schärfsten abzeichnen; die Messung der Abstände l zweier Knotenpunkte liefert eine der Schallgeschwindigkeit der im Rohre befindlichen Luftart proportionale Grösse.

---

[1]) P. A. **127.** 497 (1866); **135.** 337 u. 527 (1868).

Das Verhältniss der spezifischen Wärmen für ein beliebiges Gas vom Molekulargewichte M ergibt sich also aus der gleichen, für atmosphärische Luft bestimmten Grösse (1,405) zu

$$1{,}405\ \frac{M \cdot l_1^2}{28{,}88 \cdot l_2^2},$$

wenn l_1 und l_2 die für das betreffende Gas und für Luft unter gleichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes gemessenen Knotenabstände bedeuten.

Auf die experimentellen Resultate, welche nach diesen Methoden gewonnen wurden, werden wir später zurückkommen.

Kinetische Theorie der Gase. Diese Theorie, welche den erfolgreichsten Versuch darstellt, um aus gewissen durch Einfachheit und Anschaulichkeit ausgezeichneten Voraussetzungen über das Wesen der Moleküle eine Anzahl stofflicher Eigenschaften der Materie zu erklären, wurde in ihren Grundzügen bereits von Daniel Bernoulli entworfen, von Joule und Krönig erweitert und durch die Arbeiten von Clausius vornehmlich, an welche sich die neueren Forschungen von Maxwell und Boltzmann anschlossen, zu einem gewissen Abschluss gebracht.

Man nimmt im Sinne dieser Theorie an, dass die Moleküle eines Gases eine zwar ausserordentlich kleine, aber immerhin eine gewisse endliche Ausdehnung besitzen, so dass der von den Molekülen selber (oder ihrer Wirkungssphäre) eingenommene Raum klein gegen das vom Gase als Ganzem erfüllte Volumen ist. Die Moleküle befinden sich demgemäss in einem im Vergleich zu ihrer Ausdehnung sehr grossen Abstand von einander und üben daher im allgemeinen auf einander keine merklichen Kräfte aus; nur wenn sie einander sehr nahe kommen, treten abstossende Kräfte auf, welche alsbald zu einer gegenseitigen Entfernung führen, oder, mit andern Worten, die Moleküle verhalten sich beim Zusammenstoss wie absolut elastische Körper.

Betrachten wir die Bahn eines beliebig herausgegriffenen Moleküls; dasselbe wird sich, weil es nicht dem Einflusse irgend welcher Kräfte unterworfen ist, mit einer gewissen, gleichförmigen Geschwindigkeit bewegen, bis es mit einem anderen Moleküle kollidirt. Bei dem Abprall von diesem wird es im allgemeinen mit einer an Richtung und Grösse veränderten gleichförmigen Geschwindigkeit sich bewegen, bis wieder ein Zusammenstoss erfolgt u. s. f. Die Bahn des betrachteten Moleküls wird also eine zickzackförmige sein, deren einzelne geradlinige Bestandtheile mit wechselnden, d. h. um einen gewissen Mittelwerth schwankenden Geschwindigkeiten durchlaufen werden. Ebenso wird die Ausdehnung dieser frei, d. h. ohne Zusammenstoss mit einem andern Molekül, durchlaufenen Strecken, der sogenannten „freien Weglängen", einem fortwährenden Wechsel unterliegen, jedoch unter konstant erhaltenen äusseren Umständen ebenfalls um einen gewissen Mittelwerth „die mittlere freie Weglänge", schwanken. Bezeichnen wir diese mit l und die mittlere Geschwindigkeit mit u, so wird die Zeit, welche im Mittel zwischen zwei Zusammenstössen verfliesst, $\frac{l}{u}$ betragen.

Die mittlere kinetische Energie der fortschreitenden Be-

wegung eines einzelnen Moleküls beträgt demgemäss $\frac{m}{2} u^2$, wenn wir mit m die Masse desselben bezeichnen; ausser der Energie der fortschreitenden Bewegung aber wird das Molekül noch eine gewisse innere Energie besitzen, welche durch die lebendige Kraft der Rotationsbewegung des Moleküls sowie durch diejenige der Schwingungen gegeben ist, welche die das Molekül bildenden Atome in ihm vollführen. Auch von der inneren Energie eines Moleküls haben wir anzunehmen, dass sie keinen konstanten Betrag besitzt, sondern im Laufe der Zeit um einen gewissen Mittelwerth variirt.

Es hat sich nun gezeigt, dass man aus diesen einfachen Annahmen heraus die wichtigsten Eigenschaften der Gase nicht nur rein mechanisch erklären, sondern auch die Nothwendigkeit gewisser Beziehungen zwischen ihnen vorhersagen kann, welche von der Erfahrung häufig in überraschender Weise bestätigt wurden. Im Folgenden wollen wir einige Ergebnisse des Ausbaues der kinetischen Gastheorie, welche einfach zu erhalten sind, kurz ableiten; andern gegenüber, die nur mittelst eines grösseren Aufwandes an mathematischer Analyse abgeleitet werden können, müssen wir uns mit einer kurzen Andeutung begnügen.

Der Druck, unter welchem ein abgeschlossenes Gasvolum steht und welchen dieses umgekehrt auf die Wände des jenes einschliessenden Gefässes ausübt, lässt sich aus den Grundannahmen ohne Weiteres verstehen und berechnen. Er wird hervorgebracht durch die Stösse der an die Gefässwand anprallenden und von ihr zurückgeworfenen Gasmoleküle, und es ist sofort evident, dass er unter sonst gleichen Umständen der Zahl dieser Stösse, letztere aber wiederum der Menge der in der Volumeinheit befindlichen Moleküle oder der Dichte des Gases proportional sein wird. Dies besagt aber nichts anderes, als dass der von einer eingeschlossenen Gasmasse ausgeübte Druck dem von ihr eingenommenen Raume umgekehrt proportional sein muss, womit das Boyle-Mariotte'sche Gesetz erklärt ist.

Zur quantitativen Berechnung des Druckes denken wir uns in einem Würfel, dessen Inhalt der Volumeinheit und dessen Seitenflächen demgemäss je der Flächeneinheit gleich sind, eine beliebige Menge eines einheitlichen Gases eingeschlossen. Die Masse eines einzelnen Moleküls sei m, ihre Anzahl N; dann bedeutet

$$mN = \rho$$

die Dichtigkeit des Gases.

Die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle u wird, wie sofort zu übersehen, für den ausgeübten Druck maassgebend sein; denn von ihr hängt sowohl die Wucht des Anpralls der Gasmoleküle wie auch die Häufigkeit desselben ab. Ein Molekül, welches senkrecht gegen eine der Würfelflächen anstösst, wird von dieser mit der gleichen, aber der Richtung nach entgegengesetzten Geschwindigkeit reflektirt und erhält somit die entgegengesetzte Bewegungsgrösse, welche seitens der Wand die Aenderung

$$2\,mu$$

erfährt. Bezeichnet nun ν die Anzahl Moleküle, welche in der Zeiteinheit an eine Würfelfläche anprallen, so berechnet sich der auf die

Flächeneinheit ausgeübte Druck zu

$$2 m u \nu.$$

Um ν zu finden, denken wir uns die unregelmässige Bewegung der Moleküle einen Augenblick geordnet; sie mögen während desselben alle die gleiche Richtung besitzen und zwar senkrecht zu einer der Seitenflächen unseres Würfels sich mit der mittleren Geschwindigkeit u bewegen; dann berechnet sich während dieses Augenblicks die Zahl der Moleküle, welche bei konstant erhaltenen äusseren Umständen an die Wand anprallen würde, einfach zu

$$N u$$

und man übersieht, dass während desselben die betreffende Seitenfläche allein den vom Gase ausgeübten Gesammtdruck zu ertragen hat. Dieser Gesammtdruck vertheilt sich nun aber bei der thatsächlich stattfindenden Bewegung auf alle sechs Seitenflächen; es wird also in Wirklichkeit ν nur

$$\frac{N u}{6}$$

und der gesuchte Druck somit

$$p = \frac{1}{3} N m u^2 = \frac{1}{3} \rho u^2$$

betragen.

Aus dieser Gleichung lässt sich die mittlere Geschwindigkeit u für jede Gasart berechnen. Betrachten wir z. B. bei 0^0 eine unter Atmosphärendruck in einem Kubikcentimeter abgeschlossene Wasserstoffmenge, so beträgt das Gewicht derselben 0,0000896 g und der auf ein Quadratcentimeter von ihr ausgeübte Druck 1033 g-Gewichte, oder 1033×981 absolute Einheiten ($981 =$ Erdbeschleunigung).

Wir finden u also

$$u = \sqrt{\frac{3 \times 1033 \times 981}{0{,}0000896}} = 184200 \frac{\text{cm}}{\text{sec.}}.$$

Die Wasserstoffmoleküle bewegen sich hiernach mit Geschwindigkeiten, die um den ganz enormen Mittelwerth von 1,84 km pro Sekunde schwanken; für andere Gase finden wir, weil nach Avogadro's Regel ρ dem Molekulargewichte M proportional ist

$$u = 184200 \sqrt{\frac{2}{M}} \frac{\text{cm}}{\text{sec.}}.$$

Vom Drucke ist u unabhängig; mit der Temperatur nimmt es zu und zwar ist, da p der absoluten Temperatur proportional ist, auch $\frac{m}{2} u^2$, d. h. die mittlere kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung der absoluten Temperatur proportional, und umgekehrt ist die mittlere kinetische Energie der Moleküle eines Gases ein Maass der Temperatur.

Diese Auffassung (Definition) der Temperatur hat zu einer ganz neuen Vorstellung über das Wesen der Wärme überhaupt geführt.

Der Wärmeinhalt eines Körpers, gleichgültig in welchem Aggregatzustande er sich befindet, wird im Sinne der kinetischen Anschauungen durch die Gesammtsumme der kinetischen Energie seiner Moleküle repräsentirt; die kinetische Energie setzt sich zusammen aus der fortschreitenden Energie der Moleküle (oder richtiger ihres Schwerpunktes) und ihrer inneren Energie, welche aus der lebendigen Kraft etwaiger Rotationsbewegungen des gesammten Moleküls sowie besonders aus derjenigen der Schwingungen besteht, die die Atome im Molekülverbande ausführen. Wahrscheinlich ist nicht nur bei Gasen, sondern allgemein der erstere Theil der absoluten Temperatur proportional. Beim absoluten Nullpunkt (-273^0) würde hiernach jede Bewegung der Moleküle aufhören, die Materie verfiele hier dem Wärmetode.

Die ungeordnete Bewegung der Moleküle, welche den Wärmeinhalt eines Stoffes ausmacht, ist also prinzipiell nicht verschieden von der geordneten Bewegung eines Körpers, d. h. einer Bewegung, bei welcher alle Moleküle desselben in gleicher Richtung und mit gleicher Geschwindigkeit im Raum sich verschieben, und der Körper somit als Ganzes sich bewegt. Allein vom rein praktischen Standpunkte aus, nämlich wenn die Aufgabe an den Experimentator herantritt, die kinetische Energie von in geordneter oder in ungeordneter Bewegung befindlicher Materie zur Arbeitsleistung zu verwenden, finden wir einen sehr beachtenswerthen Unterschied. Denken wir uns einem beliebigen Körper in zweierlei Formen kinetische Energie zugeführt, zunächst in Form geordneter Bewegung, wodurch derselbe als Ganzes eine bestimmte, fortschreitende oder Rotations-Geschwindigkeit erhält, zweitens in Form ungeordneter Bewegung (Wärme), wodurch die einzelnen Moleküle des Körpers nach Grösse und Richtung wechselnde, fortschreitende und Rotations-Geschwindigkeit erlangen oder mit andern Worten seine Temperatur um einen bestimmten, von seiner spezifischen Wärme abhängigen Betrag gesteigert wird. Es bietet keine Schwierigkeit, den ersten Betrag an Energie dem Körper zu nehmen und zu einer beliebigen Arbeitsleistung oder zur Erwärmung eines andern Stoffes oder seiner selbst zu verwenden; allein es ist für die gegenwärtige menschliche Experimentirkunst eine unlösbare Aufgabe, die gesammte Energie der ungeordneten Bewegung zu beliebiger Arbeitsleistung zu verwenden, sie etwa vollständig in Energie fortschreitender Bewegung eines andern Körpers zu verwandeln. Wohl wäre die Aufgabe leicht lösbar für ein Wesen, welches den Molekülen einzeln in gleicher Weise seine Bewegungsenergie entziehen könnte, wie wir es bei einem für unsere Operationen hinreichend grossen Körper, nicht aber bei einem unseren Sinnen nicht wahrnehmbaren Moleküle im Stande sind. Entziehen wir wieder durch Abkühlen mittelst geeigneter Zwischenkörper dem ursprünglichen Körper die zugeführte Wärme, so gelingt es allerdings wenigstens theilweise dieselbe in Energie der fortschreitenden Bewegung umzusetzen. Wir gelangen also auf diesem Wege mit Hülfe der kinetischen Betrachtungsweise zu einer anschaulichen Vorstellung über die gegenseitige Verwandelbarkeit von Wärme und äusserer Arbeit, und wie der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, die Unzerstörbarkeit der Energie und Aequivalenz von Wärme und Arbeit, unmittelbar aus der durch die kinetische Anschauungsweise gegebenen Auffassung der Wärme als kinetischer Energie sich ergibt, so führt

uns der wesentliche Unterschied, welcher nach dem gegenwärtigen Stande der Experimentirkunst bei der Verwerthung kinetischer Energie geordneter (makroskopischer) und ungeordneter (molekularer) Bewegung zu machen ist, auf den Satz von der beschränkten Umwandlungsfähigkeit von Wärme in äussere Arbeit — den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie (S. 8 ff.).

Vergleichen wir zwei verschiedene Gase bei gleichem Drucke und bei gleicher Temperatur, und bezeichnen wir mit N_1, m_1 und u_1 Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit, ihre Masse und ihre mittlere Geschwindigkeit, und mit N_2, m_2 und u_2 die entsprechenden Grössen beim zweiten Gase, so muss der gemeinschaftliche Druck p in beiden Gasen nach der S. 31 abgeleiteten Formel

$$p = \frac{1}{3} N_1 m_1 u_1^2 = \frac{1}{3} N_2 m_2 u_2^2$$

betragen. Nun lehrt die Erfahrung, dass beim Vermischen verschiedener Gase weder Druck noch Temperaturänderungen stattfinden; es behalten also die verschiedenen Molekülgattungen ihre lebendigen Kräfte nach der Vermischung bei, und dies lässt sich kaum anders als durch die Annahme deuten, dass die lebendigen Kräfte der Moleküle verschiedener Gase bei gleicher Temperatur einander gleich sind. Es ist also hiernach

$$\frac{1}{2} m_1 u_1^2 = \frac{1}{2} m_2 u_2^2$$

und somit

$$N_1 = N_2.$$

Bei gleicher Temperatur und bei gleichem Druck sind die in der Raumeinheit enthaltene Anzahl der Moleküle verschiedener Gase gleich; oder die Molekulargewichte der Gase verhalten sich wie ihre Dichtigkeiten. Hiermit ist auch Avogadro's Gesetz vom Standpunkte der kinetischen Theorie, wenn nicht streng bewiesen, so doch wahrscheinlich gemacht.

Wie oben ausgeführt, ist der Wärmeinhalt einer g-Molekel eines Gases vom Molekulargewichte M durch die Energie der fortschreitenden Bewegung der Moleküle $\left[= \frac{M}{2} u^2\right]$ und diejenige der inneren Bewegungen in den Molekülen gegeben. Bezeichnen wir mit E die Zunahme der letzteren pro Grad Temperaturerhöhung, so wird die spezifische Molekularwärme bei konstantem Volum C_v (vergl. S. 25)

$$J C_v = \left(\frac{1}{2} M \frac{u^2}{T} + E\right)$$

und die spezifische Molekularwärme bei konstantem Druck

$$J C_p = \left(\frac{1}{2} M \frac{u^2}{T} + E + \frac{1}{3} M \frac{u^2}{T}\right),$$

worin $\frac{1}{3} M \frac{u^2}{T} = \frac{pv}{T}$ der geleisteten äusseren Arbeit entspricht. Das Verhältniss beider spezifischen Wärmen ergibt sich zu

$$\frac{C_p}{C_v} = k = \frac{\frac{5}{6} M \frac{u^2}{T} + E}{\frac{1}{2} M \frac{u^2}{T} + E}.$$

Es muss k immer kleiner als 1,667 sein, da E seiner Bedeutung nach nothwendig eine positive Grösse ist, und nur in dem Falle, dass E sehr klein wird, erreicht k obigen Grenzwerth. Wenn umgekehrt E sehr gross wird, konvergirt k gegen 1. Die Erfahrung bestätigt diese Vorhersagungen der Theorie auf das beste, wie folgende Tabelle lehrt:

	k
Quecksilber	1,666
Sauerstoff	1,404
Stickstoff	1,410
Ammoniak	1,30
Chloroform	1,20
Methyläther	1,113
Aethyläther	1,029

Nur in einem Falle, nämlich beim Quecksilberdampf, bei dem k von Kundt und Warburg[1]) nach der Staubfigurenmethode gemessen worden ist, erreicht das Verhältniss der spezifischen Wärme den oberen Grenzwerth; nun ist aber gerade Quecksilberdampf das einzige einatomige der bisher untersuchten Gase, und es war a priori zu erwarten, dass hier die innere kinetische Energie nur einen gegen die fortschreitende verschwindenden Betrag erreichen kann; die glänzende Bestätigung, welche diese Erwartung durch das Experiment fand, gehört zu den schönsten Erfolgen der kinetischen Gastheorie.

Bei den andern untersuchten Gasen ist k stets kleiner als 1,667 und zwar sinkt es im allgemeinen um so mehr unter diesen oberen Grenzwerth, d. h. die innere Energie nimmt im Vergleich zur fortschreitenden immer mehr zu, je mehr Atome im Molekül vorhanden sind, was ebenfalls aus der Theorie sich leicht qualitativ daraus erklärt, dass ein um so grösserer Bruchtheil der zugeführten Wärme zur Vermehrung der kinetischen Energie der Atome im Molekül verbraucht wird, je komplizirter jenes zusammengesetzt ist. Beim Aethyläther ist bereits der Unterschied zwischen den beiden spezifischen Wärmen sehr klein im Vergleich zu ihrer absoluten Grösse geworden.

In ähnlicher Weise hat die kinetische Theorie des gasförmigen Aggregatzustandes zu einer anschaulicheren Vorstellung über eine Anzahl anderer Eigenschaften der Gase, insbesondere Diffusionsvermögen, innere Reibung und Wärmeleitungsvermögen neues Licht geworfen. Alle diese drei Eigenschaften erklären sich aus der hin- und herfahrenden Bewegung der Gasmoleküle, welche die an einander grenzenden Schichten von Gasen verschiedener Zusammensetzung durch einander mengt (gewöhnliche Diffusion), ausgleichend auf die verschiedene Geschwindigkeit neben einander bewegter Gasmassen einwirkt (innere Reibung) und den Austausch der lebendigen Kraft vermittelt (Wärmeleitung). Diese drei

[1]) P. A. **157** 353 (1876).

Eigenschaften erscheinen also nahe verwandt, und man kann die erste als Diffusion von Materie, die zweite als Diffusion von Bewegungsgrösse und die dritte als Diffusion von lebendiger Kraft (Wärme) bezeichnen[1]. Die hier ziemlich verwickelte Rechnung hat in der That nicht nur zu Beziehungen zwischen obigen Eigenschaften, welche das Experiment bestätigte, sondern auch zur Berechnung der mittleren freien Weglänge und der absoluten Dimensionen der Moleküle geführt. Erstere hat sich (bei 0^0 unter Atmosphärendruck) von der Grössenordnung eines Zehntausendstel-Millimeter ergeben; dementsprechend wird (bei einer mittleren Geschwindigkeit von 500 m) jedes Molekül in der Sekunde fünf Milliarden Mal mit einem anderen zusammenstossen. Der Halbmesser der Moleküle beträgt etwa 1 Zehnmillionstel-Millimeter, und bei Atmosphärendruck befinden sich in 4 cbcm etwa eine Trillion Moleküle. Man ist übrigens auch auf ganz andern Wegen, allerdings nicht ohne Zuziehung von mehr oder weniger hypothetischen Annahmen, zu Zahlenwerthen für die molekularen Dimensionen gekommen, welche mit den obigen wenigstens der Grössenordnung nach übereinstimmen.

Verhalten der Gase bei höherem Druck. Bisher haben wir uns nur mit dem Verhalten beschäftigt, welches den Gasen bei sehr kleiner Raumdichtigkeit zukommt; die Gesetze, welche wir hier fanden, haben demgemäss sämmtlich den Charakter von „Grenzgesetzen“, die um so genauere Gültigkeit erlangen, je mehr wir das Gas durch Volumvergrösserung verdünnen. Was den Grad der Ungenauigkeit dieser Gesetze anlangt, so sind die Abweichungen, welche die Gase unter den äusseren Bedingungen zeigen, unter denen wir mit ihnen zu operiren pflegen, immerhin klein genug, um für viele Zwecke gänzlich vernachlässigt werden zu können.

Anders wenn wir durch Anwendung starken Druckes die Gase bis auf Dichtigkeiten von der Grössenordnung bringen, wie wir sie bei Flüssigkeiten antreffen; dann versagen die Gasgesetze gänzlich und es tritt die theoretisch und praktisch gleich wichtige Aufgabe an uns heran, von der hierdurch verursachten Modifikation derselben uns Rechenschaft zu geben. Dies ist nun mit ungewöhnlichem Erfolge von van der Waals[2] versucht worden, dessen Theorie in überraschender Weise von einer Erklärung der Abweichungen, welche komprimirte Gase von dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze aufweisen, zu einem Einblick in die Natur des flüssigen Aggregatzustandes geführt hat.

Als leitende Gedanken dienen die Anschauungen der kinetischen Gastheorie. Bei Ableitung des von dem Bombardement der hin- und herfahrenden Moleküle auf die Gefässwände ausgeübten Druckes wurde angenommen, dass einerseits den bewegten Molekülen der Gesammtraum des Gefässes zur Verfügung steht, dass mit andern Worten die Moleküle kein im Vergleiche zum Gesammtraum in Betracht kommendes Volum ausfüllen, und dass zweitens die Moleküle auf einander keine merklichen Wechselwirkungen ausüben. Beide Voraussetzungen werden offenbar bei sehr grosser Verdünnung des Gases gerechtfertigt sein,

[1] Vergl. Maxwell, Theorie der Wärme. Braunschweig 1878 S. 366.
[2] Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Deutsch von F. Roth. Leipzig 1881.

müssen aber andererseits um so ungenauer zutreffen, je mehr wir die Moleküle einander näher bringen. Es handelt sich nun darum, den Einfluss beider Faktoren in die Zustandsgleichung

$$pv = RT$$

einzuführen.

An der Auffassung, dass die kinetische Energie der in fortschreitender Bewegung begriffenen Moleküle der absoluten Temperatur proportional und von der Natur des betreffenden Moleküls unabhängig sei, halten wir unter allen Umständen fest. Dann wird der Einfluss einer räumlichen Ausdehnung der Moleküle dahin wirken, das diese infolge der damit verbundenen Einschränkung ihres Spielraumes um so häufiger an die Wand stossen werden; es muss der ausgeübte Druck also infolge dieses Umstandes grösser werden, als sich aus der Gasformel berechnet. Und zwar wird dieser Spielraum um einen von dem Volum der Gasmasse unabhängigen Betrag verkleinert werden, insofern wir annehmen dürfen, dass die Konfiguration der Moleküle bei der Kompression ungeändert bleibt. An Stelle von v muss hiernach der Ausdruck $v - b$ in die Grundgleichung eingesetzt werden, worin b eine von dem Grade der Kompression, wenigstens bis zu einer gewissen Grenze, unabhängige Grösse bedeutet, die wir die „Volumkorrektion“ nennen wollen. Weiter gehenden Annahmen über die Art und Weise des Zusammenstosses zweier Moleküle übrigens bleibt es vorbehalten, ob unter b der von der Gesammtmasse der Moleküle wirklich eingenommene Raum oder die Summe ihrer Wirkungssphären oder dergl. zu verstehen ist; van der Waals gelangt zu dem Resultate, dass b gleich dem vierfachen Gesammtvolum der Moleküle zu setzen sei.

Ausserdem werden zwischen den Gasmolekülen, wenn sie durch die Kompression einander genähert werden, anziehende oder abstossende Kräfte wirken; aus der von Joule und Thomson (1854) experimentell gefundenen Thatsache, dass stark komprimirte Gase bei einer Ausdehnung, die ohne Ueberwindung äusseren Druckes vor sich geht, sich merklich abkühlen, ist zu schliessen, dass bei dieser Ausdehnung eine Arbeit gegen die Wirkung der Molekularkräfte geleistet wird, dass also die Moleküle einander anziehen. Hiernach ist auch den Gasen eine gewisse Kohäsion zuzuschreiben, die um so merklicher ist, je grösser seine Massendichtigkeit wird. Was die Wirkungsweise dieser Molekularattraktion betrifft, so führen viele Thatsachen übereinstimmend zu der Vorstellung, dass dieselbe nur bei grosser Nähe der Moleküle wirksam wird und mit ihrer gegenseitigen Entfernung rasch abnimmt. Die Erklärung dafür, dass die Gasmoleküle trotz ihrer gegenseitigen Anziehung und trotzdem dass sie nur durch leere Räume geschieden sind, sich nicht zu einem Klumpen zusammenballen, haben wir in ihrer Wärmebewegung zu erblicken, welche einer Volumverminderung widerstrebt und einer abstossenden Kraft vergleichbar wirkt. Aehnlich fällt der Mond ja auch nicht auf die Erde, trotzdem er von ihr angezogen wird, weil die aus seiner Umlaufsbewegung resultirende Centrifugalkraft der Attraktion entgegenwirkt und zwar sie hier gerade (wenigstens auf absehbare Zeit) kompensirt.

Ein im Innern der Gasmasse befindliches Molekül erfährt, weil rings herum von zu gleicher Dichtigkeit vertheilten Molekülen umgeben, in Summa keine Kraftwirkung; ein gerade auf der Oberfläche befind-

liches Molekül hingegen wird nach innen gezogen. Diese Anziehung wirkt der Wucht des Stosses, mit welcher es an die Wand anprallt, entgegen; es resultirt aus der Molekularattraktion also eine Verminderung des nach aussen wirkenden Druckes. Ueber die Abhängigkeit dieser Verringerung von der Dichtigkeit des Gases lässt sich auch ohne Kenntniss des Gesetzes, nach welchem die Molekularattraktion mit der Entfernung abnimmt, Folgendes sagen. Die Geschwindigkeit u, mit welcher ein Molekül an die Wand anstösst, erscheint in jedem Punkte seiner Bahn um so mehr verkleinert, je grösser die nach dem Innern ziehende Kraft ist, und da diese der Dichtigkeit der Gasmasse proportional ist, muss auch der Bruchtheil, um den die Geschwindigkeit im Augenblick der Kollision mit der Wand verringert ist, der Dichtigkeit proportional sein. Der auf die Wand ausgeübte Druck ist aber der Wucht des Stosses, d. h. der lebendigen Kraft $\frac{m}{2} u^2$ des Moleküls proportional; also ist die Verringerung des auf die Gefässwand wirkenden Druckes dem Quadrate der Dichtigkeit direkt oder dem Quadrate des Volumens der Gasmasse indirekt proportional. Bezeichnen wir mit p_0 den Druck, wie er der Dichtigkeit des Gases und der kinetischen Energie seiner Moleküle entspricht, mit p den thatsächlich ausgeübten (manometrisch gemessenen) Druck der Gasmasse, so ist hiernach

$$p = p_0 - \frac{a}{v^2},$$

wenn wir unter a eine Konstante verstehen, die der Molekularattraktion des Gases Rechnung trägt.

Gleichung von van der Waals. Führen wir in die Gasgleichung an Stelle des von der Gasmasse eingenommenen Volums das wegen des von den Molekülen eingenommenen korrigirte Volum und an Stelle des von dem Gase wirklich ausgeübten Druckes denjenigen ein, welchen man ohne die Molekularattraktion erhalten würde, so nimmt sie die Form an

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Dies ist die van der Waals'sche Zustandsgleichung, die, wie wir bei Besprechung der kinetischen Theorie der Flüssigkeiten sehen werden, auch den flüssigen Aggregatzustand in sich begreift.

Die obige zweikonstantige Formel stellt nun die Abhängigkeit, welche für eine gegebene Gasmasse zwischen Druck, Volum und Temperatur besteht, in ganz ausgezeichneter Weise dar; betrachten wir etwa den Fall, dass ein Gas bei konstant gehaltener Temperatur komprimirt wird, so lehrt zunächst die Erfahrung, dass bei grossem Volumen das Boyle'sche Gesetz gilt; in der That sind für grosse Werthe von v die beiden Korrektionen verschwindend klein. Gehen wir zu grösseren Drucken über, so lassen sich im allgemeinen die Gase anfänglich leichter komprimiren, als dem Boyle'schen Gesetze entspricht; dies erklärt sich daraus, dass bei der Kompression die Gasmoleküle infolge ihrer Annäherung sich stärker anziehen, wodurch die Wirkung des äusseren Druckes unterstützt wird. Bei sehr starker Kompression schliesslich widerstehen die Gase umgekehrt viel stärker der Volumver-

ringerung, als dem Boyle'schen Gesetz entspricht; es rührt dies daher. dass hier wegen der geringen Volumänderungen einerseits das Glied $\frac{a}{v^2}$ nur relativ wenig wächst, und dass andererseits die Volumkorrektion, welche in dem letztbezeichneten Sinne wirkt, anfängt sehr beträchtlich zu werden, und zwar muss dieselbe um so mehr ins Gewicht fallen, je mehr v durch die Kompression b genähert wird. Das von Amagat an einer Reihe von Gasen (Stickstoff, Methan, Aethylen, Kohlensäure) nachgewiesene Verhalten, wonach das Produkt pv anstatt nach Boyle's Gesetz konstant zu sein, anfänglich abnimmt, um dann, und zwar sehr stark, zu wachsen, ist also durch die Anschauung von van der Waals aufs Beste erklärt.

Von dem Grade der quantitativen Uebereinstimmung gibt folgende Tabelle ein Bild, in welcher die von Baynes[1]) nach der Formel

$$\left(p + \frac{0{,}00786}{v^2}\right)(v - 0{,}0024) = 0{,}0037\,(272{,}5 + t)$$

für Aethylen berechneten pv Werthe neben den von Amagat direkt beobachteten aufgeführt sind:

p	pv		p	pv	
	beob.	ber.		beob.	ber.
31,58	914	895	133,26	520	520
45,80	781	782	176,01	643	642
59,38	522	624	233,58	807	805
72,86	416	387	282,21	941	940
84,16	399	392	329,14	1067	1067
94,53	413	413	398,71	1248	1254
110,47	454	456			

Der Druck ist in Atmosphären gezählt; die Messungen beziehen sich auf 20°.

Allein der Wasserstoff (Regnault's „gaz plus que parfait") zeigt bei gewöhnlicher Temperatur[2]) die Eigenschaft, dass er in dem experimentell untersuchten Theile bereits von Anfang an sich schwieriger komprimiren lässt, als dem Boyle'schen Gesetze entspricht; so ist für $p = 2{,}211$ und $p_1 = 4{,}431$ m Quecksilber

$$\frac{pv}{p_1 v_1} = 0{,}9986.$$

Es folgt hieraus, dass bei jenem Gase bereits in diesem Gebiete der Einfluss der Volumkorrektion über den der Molekularattraktion überwiegt. Nimmt man a als verschwindend an, so berechnet sich b aus obiger Zahl zu 0,00065; im Sinne der van der Waals'schen Deutung der Volumkorrektion ist hieraus zu schliessen, dass die Moleküle eines Volumens Wasserstoff bei 0° unter 1 m Quecksilberdruck nur $\frac{0{,}00065}{4} = 0{,}00016$ des Gesammtvolums thatsächlich erfüllen. Mit

[1]) van der Waals, l. c. 101.

[2]) Bei sehr niedriger Temperatur konnte Wroblewski (M. 9. 1087) auch beim Wasserstoff die anfängliche Abnahme von pv nachweisen.

der Annahme, dass gerade beim Wasserstoff die Molekularattraktion exceptionell klein ist, stimmt andererseits die von Joule und Thomson (1854) gemachte Beobachtung auf das Beste überein, dass nur dieses Gas von allen untersuchten bei der Ausdehnung ohne Leistung äusserer Arbeit keine Abkühlung erkennen liess.

Es sei schliesslich betont, dass die van der Waals'sche Formel nur dann Gültigkeit beanspruchen kann, wenn das Gas während der Volumänderungen keine Aenderung in seinem Molekularzustande erfährt. Denn die Theorie setzt ja eben voraus, dass die Moleküle selbst beim höchsten Verdichtungsgrad als einzelne Individuen bestehen bleiben und nicht zu grösseren Komplexen zusammentreten. Ob dies im einzelnen Falle erfüllt ist, lässt sich a priori natürlich nicht sagen; aber die Anwendbarkeit der Formel macht dies im höchsten Maasse wahrscheinlich. Diejenigen Abweichungen also, welche einzelne Gase von dem Boyle'schen Gesetze zeigen und auf Polymerisation der Moleküle bei Erhöhung oder Dissociation bei Verminderung des Druckes zurückzuführen sind, Abweichungen übrigens, die häufig bis zu einer ganz anderen Grössenordnung ansteigen können, werden durch die van der Waals'schen Zustandsgleichung natürlich nicht erklärt; hierüber werden uns die Dissociationsgesetze Rechenschaft liefern, die in der „Verwandtschaftslehre" abzuleiten sind.

Betrachten wir die Abhängigkeit, in welcher bei konstantem Volum der Druck von der Temperatur steht, so ergibt die Anwendung der Zustandsgleichung auf zwei Temperaturen T_1 und T_2

$$\left(p_1 - \frac{a}{v^2}\right)(v + b) = R T_1$$

$$\left(p_2 - \frac{a}{v^2}\right)(v + b) = R T_2$$

woraus durch Subtraktion

$$\frac{p_2 - p_1}{T_2 - T_1} = \frac{R}{v - b}$$

sich ergibt. Da auf der rechten Seite der Gleichung keine mit der Temperatur veränderliche Grössen stehen, so ist die Zunahme des Druckes auch bei stark komprimirten Gasen der Temperaturzunahme proportional, und zwar wächst der Druck schneller wie bei idealen Gasen, nämlich mehr als um $\frac{1}{T}$ pro Grad, weil rechts an Stelle von $\frac{R}{v}$, wie bei idealen Gasen, $\frac{R}{v - b}$ steht. Auch dies bestätigt die Erfahrung und hiermit ist denn in der That bewiesen, dass weder a noch b mit der Temperatur sich bedeutend ändern. Natürlich ist auch hier Voraussetzung, dass mit der Temperaturänderung keine Aenderung des Molekularzustandes verbunden ist.

II. Kapitel.

Der flüssige Aggregatzustand.

Allgemeine Eigenschaften der Flüssigkeiten. Verkleinert man durch Erhöhung des äusseren Druckes das einer bestimmten Menge eines einheitlichen Gases zur Verfügung stehende Volum, so steigt der von dem Gase auf die Wände der Umhüllung ausgeübte Druck und zwar um so mehr, je kleiner man sein Volum macht; operirt man bei einer genügend tief liegenden Temperatur, so tritt plötzlich der Fall ein, dass bei einer weiteren Volumverminderung der Druck keine Zunahme erfährt, sondern konstant bleibt. Gleichzeitig beobachtet man, dass die im Gefässe enthaltene Materie, obwohl noch in allen Punkten von gleicher Zusammensetzung, seinen Inhalt in zweifacher, durch Dichte, Lichtbrechungsvermögen etc. unterschiedener Form erfüllt; aus dem gasförmigen Aggregatzustande ist die Substanz theilweise in einen solchen grösserer Kondensation übergegangen. Doch ist die Fähigkeit des Stoffes, gleichzeitig und neben einander in zwei Formen zu existiren, an ganz bestimmte Bedingungen der Temperatur und des äusseren Druckes geknüpft, indem jeder Temperatur ein einziger Druck, der sogen. „Dampfdruck“ (auch Dampftension, Maximalspannung etc. genannt) entspricht, bei welchem Gas und kondensirte Form neben einander existiren können, oder, wie man sagt, „mit einander im Gleichgewichte sich befinden“. Verkleinern wir diesen äusseren Druck, so geht die gesammte Substanzmenge in den gasförmigen, vergrössern wir ihn, in den kondensirten Aggregatzustand über. Ist alles Gas bei konstantem Drucke kondensirt, so beobachtet man qualitativ bei weiterer Drucksteigerung wieder die gleichen Erscheinungen wie vor Beginn der Kondensation; einer fortgesetzten Volumverkleinerung entspricht eine weitere Zunahme des Druckes, der jener entgegenwirkt; nur sind die Volumverringerungen, die einer gleichen prozentischen Erhöhung des Druckes entsprechen, jetzt viel geringer wie vor der Kondensation.

Es vermag nun je nach der Natur des Gases bei obiger Versuchsanordnung die Materie in zweifacher, wesentlich von einander verschiedener Form sich zu kondensiren; sie erscheint entweder, dem Einfluss äusserer Kräfte, speziell der Schwere entgegen, in Kugelgestalt oder in geometrischen Formen als Krystall. Im ersten Falle nennen wir die Substanz flüssig, im zweiten fest. Der flüssige Aggregatzustand theilt mit dem gasförmigen die relativ leichte Verschiebbarkeit der Theilchen; doch ist die Arbeit, welche bei einer gegenseitigen Verschiebung derselben, gemessen durch die „innere Reibung“, geleistet werden muss und in Gestalt von Wärme erscheint, im flüssigen Zustande immerhin sehr viel bedeutender wie im gasförmigen. Es ist aber nicht zutreffend, als das dem flüssigen und gasförmigen gegenüber dem festen Aggregatzustande Gemeinsame den Mangel des Bestrebens, eine bestimmte Form anzunehmen, hinzustellen; vielmehr formt sich eine sich selbst überlassene (etwa in einer zweiten Flüssigkeit von gleicher

Dichte suspendirte und so der Wirkung der Schwere entzogene) Flüssigkeit infolge der in ihr wirksamen Kräfte — wir werden sie sofort als Oberflächenspannung näher kennen lernen — in scharfer Begrenzung zur Kugel.

Die Oberflächenspannung. Das den flüssigen Aggregatzustand charakterisirende Bestreben, sich selbst überlassen Kugelgestalt anzunehmen, unter allen Umständen jedoch die freie Oberfläche auf ein Minimum zu reduziren, lässt sich in anschaulicher Weise nach dem Vorgange von Young (1804) dahin deuten, dass an der freien Oberfläche von Flüssigkeiten gewisse eigenthümliche Kräfte thätig sind. Es verhält sich nämlich die Oberflächenschicht wie ein gedehntes, elastisches Häutchen, welches sich zu kontrahiren strebt; die Kraft, welche senkrecht zu einem Schnitte von 1 cm Länge an der freien Oberfläche angreift, nennt man die „Oberflächenspannung“. Ein Streifchen Oberflächenschicht Wasser von der Breite eines Centimeters strebt z. B. mit der Kraft 0,082 g-Gewichte gleichsam einzuschrumpfen. Im Gegensatz zu dem Verhalten eines elastischen Häutchens ist diese Kraft bei unveränderter Temperatur natürlich unveränderlich, unbeschadet einer Vergrösserung oder Verkleinerung der Oberfläche.

Die absolute Grösse der Oberflächenspannung ist auf mehrfache Weise einer direkten Messung fähig: taucht man z. B. eine von der Flüssigkeit benetzte cylindrische Röhre vom Radius ν vertikal in ihre Oberfläche hinein, so wirkt die Oberflächenspannung in einem senkrecht zur Röhre gelegten Schnitte mit der Kraft : Länge des Schnittes $\times$ Oberflächenspannung $= 2\pi\nu\gamma$, wenn wir letztere Grösse mit γ bezeichnen. Diese Kraft wird die Flüssigkeit in der Röhre bis zu solcher Höhe emporheben, dass die Wirkung der Schwere sie gerade kompensirt. Es wird somit

$$2\pi\nu\gamma = \nu^2\pi h s,$$

wenn h die Höhe der Flüssigkeitssäule und s das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bedeuten, der rechtsstehende Ausdruck somit das Gewicht der gehobenen Flüssigkeit repräsentirt. Es folgt so die Oberflächenspannung

$$\gamma = \frac{1}{2} h \nu s$$

in lauter direkt bestimmbaren Grössen ausgedrückt.

Dampfspannung und Verdampfungswärme. Bringen wir eine einheitliche Flüssigkeit in ein Vakuum, so findet Verdampfung derselben statt, bis der Druck des entstandenen Gases einen bestimmten Maximalwerth, den der Dampfspannung entsprechenden, erreicht hat. Dieser Druck wächst mit der Temperatur und zwar fast immer sehr rapide.

Der Uebergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand unter dem Drucke des gesättigten Dampfes ist mit sehr bedeutender Energieänderung verknüpft; einmal wird hierbei äussere Arbeit geleistet, zweitens Wärme von aussen aufgenommen. Es sei in einem Kolben, in dem ein Stempel gasdicht verschiebbar ist, eine einheitliche Flüssigkeit, bei der also der entwickelte Dampf gleiche Zusammensetzung besitzt wie sie selber, eingeschlossen; der Dampfdruck, den sie bei der

betreffenden Temperatur T (in absoluter Zählung) ausübt, betrage p. Wir heben den Stempel nun so weit, dass eine g-Molekel der Substanz in den Gaszustand übergeht; erfüllt sie als Flüssigkeit das Volumen v', als Gas unter dem Drucke p das Volum v, so wird bei ihrer Verflüchtigung die äussere Arbeit $p\,(v - v')$ geleistet. Ist p nicht zu gross, so wird einerseits v' nur ein sehr kleiner, gänzlich zu vernachlässigender Bruchtheil von v betragen und zweitens können wir die Gasgleichung in der Form anwenden

$$p\,v = 0{,}0819\,T,$$

worin wie immer das Volum in Litern und der Druck in Atmosphären gezählt wird. Die äussere Arbeit also, welche bei der Verdampfung einer g-Molekel einer beliebigen Flüssigkeit gewonnen werden kann, beträgt unter diesen Umständen 0,0819 T Liter-Atmosphären (S. 7); sie ist unabhängig von der Natur der Flüssigkeit und der absoluten Temperatur proportional.

Zweitens ist die Verdampfung der g-Molekel mit einer bestimmten Aufnahme von Wärme verknüpft. Die Wärmemenge, welche bei der Verdampfung von 1 g Substanz gebunden wird, heisst die Verdampfungswärme, diejenige, welche bei der Verdampfung einer g-Molekel Substanz gebunden wird, die molekulare Verdampfungswärme. Sie variirt von Substanz zu Substanz; ihre Abhängigkeit von der Temperatur lässt sich nach den thermochemischen Prinzipien aus dem Unterschiede der spezifischen Wärmen von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf berechnen.

Aus der Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur ergibt sich mittelst der mechanischen Wärmetheorie die Verdampfungswärme aus folgendem umkehrbaren Kreisprozess. Wir lassen eine g-Molekel bei der Temperatur T verdampfen, erwärmen das ganze System auf $T + dT$ und bringen die verdampfte Menge wieder zur Kondensation. Nach Abkühlung auf T ist dann das ganze System wieder in dem ursprünglichen Zustande. Nun wurde bei der Verdampfung von dem Systeme die äussere Arbeit $p\,(v - v')$ geleistet, bei der Kondensation diejenige $(p + dp)\,(v - v')$ erlitten, insgesammt also die Arbeit $dp\,(v - v')$ von aussen geleistet, wenn dp die der Temperatursteigerung dT entsprechende Steigerung des Dampfdruckes bedeutet. Es wurde ferner bei der Temperatur T die Wärmemenge λ, welche der molekularen Verdampfungswärme entspricht, aufgenommen und bei der Temperatur $T + dT$ die gleiche wieder abgegeben, oder, mit andern Worten, die Wärmemenge λ bei der Temperatur T auf eine um dT gesteigerte Temperatur gebracht. Nach dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie (S. 11) muss nun zwischen der geleisteten Arbeit und der auf erhöhte Temperatur gebrachten Wärmemenge die Beziehung

$$dp\,(v - v') = \lambda \frac{dT}{T}$$

bestehen, oder

$$\lambda = T\,(v - v') \frac{dp}{dT}$$

sein. Diese Formel findet an der Erfahrung eine treffliche Bestätigung. Meistens kann man v' gegen v vernachlässigen; natürlich ist λ hier in mechanischem Maasse auszudrücken.

Die kritischen Erscheinungen. Komprimirt man ein Gas, wie z. B. Kohlensäure, so theilt sich der anfänglich homogene Inhalt bei genügend hohem Druck und genügend tiefer Temperatur in zwei, durch eine scharfe Trennungsfläche geschiedene, in sich homogene Theile, es ist, mit andern Worten, theilweise Verflüssigung eingetreten. Der Druck, bei dem dies eintritt, entspricht natürlich der Maximalspannung der ausgeschiedenen Flüssigkeit, und er wächst demzufolge mit der Temperatur sehr bedeutend. Es entsteht nun die Frage, ob bei jeder Temperatur genügend hohem Drucke gegenüber Verflüssigung eintritt, eine Frage, die durch die Versuche von Caignard de la Tour (1822) und besonders Andrews (1871) in verneinendem Sinne entschieden ist. Unterhalb 30,9° ist z. B. Kohlensäure durch Anwendung von Drucken noch unter 70 Atmosphären in den flüssigen Aggregatzustand überführbar; oberhalb jener Temperatur kann man den Druck beliebig steigern, ohne dass der Gasinhalt inhomogen wird und Verflüssigung stattfindet.

Erwärmt man umgekehrt ein mit flüssiger und gasförmiger Kohlensäure beschicktes Glasrohr, so findet allmähliche Verdampfung statt, weil der Dampfdruck der flüssigen Kohlensäure schneller zunimmt als der Druck in dem gasförmigen Theile infolge der Temperatursteigerung. Bei 30,9° aber, wo der Dampfdruck auf 70 Atmosphären gestiegen ist, findet plötzliche Verdampfung der gesammten Flüssigkeitsmenge statt, der Meniskus, der die Flüssigkeit vom Gase trennte, verschwindet, nachdem er bereits immer flacher zu werden begonnen hatte, bei dieser Temperatur völlig und der Rohrinhalt ist homogen geworden. Kühlt man ab, so erscheint bei der gleichen Temperatur ein Nebel, der sich alsbald als Flüssigkeit auf dem Boden sammelt.

Diese ungemein merkwürdigen Erscheinungen nennt man die „kritischen“. Die Temperatur, oberhalb deren die Flüssigkeit aufhört, existenzfähig zu sein, heisst die „kritische Temperatur“ (auch „absoluter Siedepunkt“), die Dampfspannung der Flüssigkeit in diesem Punkte der „kritische Druck“ und ihr spezifisches Volumen „das kritische Volumen“. Diese drei Grössen sind die jeder einheitlichen Flüssigkeit charakteristischen kritischen Daten.

Die kritischen Erscheinungen ermöglichen es, eine Flüssigkeit auf kontinuirlichem Wege, d. h. ohne während der Verwandlung durch theilweise Verdampfung inhomogen zu werden, in ein Gas und umgekehrt überzuführen. Man erwärmt eine Flüssigkeit bis über die kritische Temperatur, indem man fortwährend den äusseren Druck grösser als ihren Dampfdruck und schliesslich grösser als ihren kritischen Druck erhält; lässt man nun eine Vergrösserung des Volumens eintreten, so bleibt die ursprünglich flüssige Masse homogen bis zu beliebiger Verdünnung; sie ist also in eine gasförmige stetig übergeführt worden. Um umgekehrt ein Gas kontinuirlich in eine Flüssigkeit überzuführen, braucht man seine Temperatur nur über die kritische zu steigern, während man seinen Druck immer kleiner als zur Kondensation erforderlich erhält, hierauf bis über den kritischen Druck zu komprimiren und unter die kritische Temperatur abzukühlen, während man den äusseren Druck immer grösser erhält als der Maximalspannung der Flüssigkeit entspricht; lässt man nun wiederum eine Vergrösserung des Volumens eintreten, so wird die ursprünglich gasförmige Masse inhomogen, sie entsendet Dampf und ist also als eine Flüssigkeit anzusprechen.

Kinetische Theorie der Flüssigkeiten. Die von van der Waals (S. 37) zur Erklärung des Verhaltens der Gase bei hohem Drucke aufgestellten Anschauungen führen zu einer sehr merkwürdigen Auffassung des flüssigen Aggregatzustandes. Durch die kritischen Erscheinungen, welche eine kontinuirliche Ueberführung der beiden Aggregatzustände in einander ermöglichen, wird bereits die Annahme nahe gelegt, dass der Molekularzustand in beiden ein nicht sehr verschiedener ist, und in der That führen die folgenden Erwägungen zu diesem Ergebniss.

Die ursprünglich für die idealen Gase aufgestellte Hypothese, wonach die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle (im Gegensatz zu der kinetischen Energie der in ihnen enthaltenen Atome) unabhängig von ihrer Natur und der absoluten Temperatur proportional ist, liess sich zunächst auch auf die bis zu beliebig grosser Dichte komprimirten Gase übertragen; wir wollen jetzt die Konsequenzen betrachten, welche die Gültigkeit dieser Annahme auch für Flüssigkeiten nach sich zieht.

Im Sinne dieser Hypothese gelangen wir zunächst zu der Anschauung, dass die Flüssigkeitsmolekeln wegen der grossen Geschwindigkeit der Molekularbewegung (S. 31) und der grossen gegenseitigen Annäherung, in welche sie durch die Kondensation des Gases gebracht sind, ungemein häufig an einander stossen und demgemäss unter einem sehr grossen Partialdruck stehen müssen. Aus dieser lebhaften Bewegung aber resultirt ein Bestreben der einzelnen Moleküle, sich von einander zu entfernen, ein Bestreben, welches zwar unverkennbar in dem Dampfdruck und der daraus entspringenden Fähigkeit der Flüssigkeiten, auf dem Wege der Verdampfung mit ihren Molekülen einen Raum völlig zu erfüllen, seinen Ausdruck findet, aber gegenüber der enormen Expansionskraft von bis zur Flüssigkeitsdichte komprimirten Gasen uns doch sehr klein erscheint. An obige Erkenntniss knüpft sich also sofort die weitere Frage, wodurch denn die Flüssigkeitsmoleküle trotz ihrer lebhaften Bewegung gehindert werden, explosionsartig aus einander zu fahren, wodurch, mit anderen Worten, jener enorme Partialdruck im Zaume gehalten wird.

Als Antwort auf diese Frage bietet sich die Annahme von Anziehungskräften zwischen den Molekülen dar, deren Einführung bereits zur Erklärung des Verhaltens der Gase bei hohem Drucke nothwendig war; wir sahen (S. 36), dass diese Anziehungskraft für die im Innern befindlichen Moleküle sich aufhebt und nur für die in der Nähe der Oberfläche befindlichen Moleküle zu Geltung kommt, indem sie eine dieselben senkrecht zu dieser in das Innere hineinziehende Resultante liefert. Letztere wirkt nun in der That der aus der Wärmebewegung der Moleküle entspringenden Expansivkraft gerade entgegen und scheint dazu geeignet, jener das Gleichgewicht zu halten. Es wird also im allgemeinen ein aus dem Innern an die freie Oberfläche gelangendes Molekül durch die Molekularattraktion wieder zurückgezogen werden und so dem Flüssigkeitskomplexe erhalten bleiben; nur Moleküle, die mit zufällig sehr grosser Geschwindigkeit der freien Oberfläche sich nähern, werden im Stande sein, sich aus dem Bereiche der Molekularkräfte zu entfernen und so zu verdampfen. Befindet sich also ein freier Raum über einer Flüssigkeit, so wird derselbe stets auch mit Molekülen derselben erfüllt sein, aber wir erkennen gleichzeitig, wie

der Druck, unter welchem die verdampften Moleküle im Gaszustande stehen, nicht über eine gewisse Maximalgrenze steigen kann. Denn umgekehrt werden auch im Gaszustande befindliche Moleküle, sobald sie der Flüssigkeitsoberfläche zu nahe kommen, häufig durch die Molekularattraktion wieder von ihr aufgenommen werden, und es wird so ein fortwährender Austausch zwischen dem flüssigen und gasförmigen Theile des Systems erfolgen. Der Druck der gasförmigen Moleküle kann nun offenbar nur so weit ansteigen, bis die Zahl der Moleküle, die in der Zeiteinheit auf ein bestimmtes Stück der Flüssigkeitsoberfläche stossen und daselbst festgehalten werden, ebenso gross geworden ist, als die Zahl derjenigen, die aus dem flüssigen durch die Grenzfläche in den gasförmigen Theil des Systems gelangen, und man sieht leicht ein, wie dieser Maximaldruck unabhängig vom Grössenverhältniss beider Theile sein muss, also in jeder Beziehung der Maximaltension der Flüssigkeit entspricht.

Aus der Flüssigkeit verdampfen nur mit einer grösseren als der mittleren kinetischen Energie begabte Moleküle, weil nur diese die Molekularattraktion überwinden können; also muss durch Verdampfung die mittlere kinetische Energie der Flüssigkeitsmoleküle abnehmen, d. h. die Verdampfung muss unter Wärmeabsorption vor sich gehen, wie es ja auch der Erfahrung entspricht.

Auch die von der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten herrührenden Erscheinungen lassen sich auf die Molekularattraktion zurückführen. Um ein Molekül aus dem Innern der Flüssigkeit an die freie Oberfläche zu bringen, muss gegen die Attraktionskräfte Arbeit geleistet werden; daraus folgt dann sofort, dass bei Bildung freier Oberfläche eine Kraft überwunden wird — eben die Oberflächenspannung — und dass die Flüssigkeiten ihre freie Oberfläche auf ein Minimum zu reduziren sich bestreben.

Der Weg, um aus obigen Anschauungen quantitative Resultate abzuleiten, ergibt sich von selbst. Die Formel von van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

gilt ebenso wie für ein einheitliches homogenes Gas so auch für eine einheitliche homogene Flüssigkeit; a trägt hier wie dort der Molekularanziehung Rechnung, b entspricht der Korrektion, welche an dem Gesammtvolum der Flüssigkeit infolge der durch die Gegenwart der Moleküle selber bedingten Verminderung ihres Spielraumes entspricht. Da nun aus dem Verhalten der Gase gegenüber grossem Drucke die Konstanten a und b bestimmbar sind, so führt die Theorie also zu dem überraschenden Resultat, dass man aus dem Verhalten des Gases als solchem auch dasjenige des zur homogenen Flüssigkeit komprimirten quantitativ ableiten kann.

Für Kohlensäure berechnet sich z. B. $a = 0{,}00874$ und $b = 0{,}0023$, wenn als Einheit des Druckes die Atmosphäre und als Einheit des Volumens dasjenige eines Gramm des Gases bei 0^0 und einer Atmosphäre Druck gewählt wird. Setzen wir in obiger Formel p und v je gleich eins, so finden wir $R = \frac{1{,}00646}{273}$ und es wird also

$$\left(p + \frac{0{,}00874}{v^2}\right)(v - 0{,}0023) = 1{,}00646\,\frac{273 + t}{273},$$

worin t die gewöhnliche Celsius-Temperatur bedeutet. Diese Formel gibt in ganz ausgezeichneter Weise die Beobachtungen, welche *Regnault* und *Andrews* über die Kompression gasförmiger Kohlensäure angestellt haben, wieder, und wir wollen jetzt zusehen, ob durch sie auch das Verhalten der *flüssigen* Kohlensäure dargestellt wird.

Zeichnen wir zu diesem Ende in einem Koordinatensystem, dessen Abscissenaxe das Volum und dessen Ordinate den dazu gehörigen Druck darstellt, die bestimmten Temperaturen t entsprechenden Kurven — die sogen. „*Isothermen*“ — so gelangen wir zu dem Fig. 2 angedeuteten Kurvensystem. Bei Betrachtung desselben fällt uns nun zunächst die Thatsache auf, dass oberhalb $30,9^0$ zwar jedem Drucke nur ein Volum

Fig. 2.

entspricht, letzteres also durch ersteren eindeutig bestimmt ist, *dass aber unterhalb dieser Temperatur innerhalb eines gewissen* (für die $13,1^0$ entsprechende Isotherme besonders markirten) *Druckintervalls zu dem gleichen Drucke drei verschiedene Volumina gehören.* Dies scheint beim ersten Anblick ein Nonsens zu sein; wohl wissen wir, dass beim Dampfdrucke, aber nur bei diesem, dieselbe Substanzmenge als homogene Flüssigkeit und als homogenes Gas zwei verschiedene Volumina erfüllen kann, aber was bedeutet das dritte? An das Volum der Substanz im festen Zustande ist natürlich nicht zu denken; denn von diesem handelt die *van der Waals*'sche Formel nicht.

Die Sache wird sofort klarer, sobald wir die Erfahrung zu Rathe ziehen. Das Verhalten der gasförmigen und flüssigen Kohlensäure ist von *Andrews* gerade bei den Temperaturen, für welche die Isothermen gezeichnet sind, genau untersucht worden. Betrachten wir z. B. die $13,1^0$

entsprechende Isotherme; mit kleinen Drucken und grossen Volumina beginnend fand dieser Forscher, dass zunächst die gasförmige Kohlensäure sich bis zum Volumen v_0 und dem Drucke p_0 komprimiren liess, genau dem Gange der Kurve entsprechend, wie ja auch in der van der Waals'schen Formel a und b gerade so bestimmt sind, dass der Kompressionsfähigkeit des Gases möglichst gut Rechnung getragen wird. Dass sich obige Konstanten in der That so wählen lassen, haben wir ja schon S. 38 gesehen. Wurde der Druck aber grösser als p_1 gemacht, so entsprachen einer Volumverminderung nicht die durch die Fortsetzung der Kurve $\alpha\ \beta\ \gamma\ \delta\ \varepsilon$ gegebenen Drucke, sondern es trat theilweise Verflüssigung ein; p_0 entspricht also dem Dampfdrucke der Kohlensäure bei 13,1°. Der Druck blieb konstant, bis das Volum von dem des gesättigten Dampfes v_0 auf das der Flüssigkeit v_0' gesunken, also alle Substanz kondensirt war. Hierauf entsprach einer weiteren Volumverminderung wieder eine Steigerung des Druckes und zwar eine sehr bedeutende, wie es der Grösse des Kompressionskoeffizienten von Flüssigkeiten zufolge sein muss. Von ε aus gelangte in der That Andrews auf dem durch das Kurvenstück oberhalb ε gegebenen Wege weiter; von ε an gehen die Zahlen unserer Formel wieder mit denen der Beobachtung Hand in Hand und das viel stärkere Ansteigen jenes Kurvenstückes im Vergleich zu dem vor α befindlichen entspricht dem Umstande, dass flüssige Kohlensäure sich schwieriger komprimiren lässt als gasförmige.

Dass die van der Waals'sche Formel das Verhalten homogener Flüssigkeiten darzustellen geeignet ist, zeigt ferner folgende Anwendung derselben. Betrachten wir eine Flüssigkeit bei konstantem Volum, zeichnen wir uns also graphisch die Kurven auf, welche angeben, wie bei konstant gehaltenem Volum der Druck, den die Flüssigkeit auf die Gefässwände ausübt, mit der Temperatur variirt, und Isochoren genannt werden, so lässt sich die Zustandsgleichung auf die Form

$$p = AT - B$$

bringen, wo T die absolute Temperatur und A und B zwei Konstanten bedeuten, die aus den Konstanten der van der Waals'schen Formel und dem konstant erhaltenen Volum v nach den Gleichungen

$$A = \frac{R}{v - b}; \ B = \frac{a}{v^2}$$

zu berechnen sind. In der That hat die Diskussion zahlreicher Messungen[1]) zu dem Resultate geführt, dass die Isochoren gerade Linien sind.

Unsere Formel versagt also nur auf dem Kurvenstück $\alpha\ \varepsilon$; anstatt vom ersten Punkte zum zweiten mittelst des geschlängelten Kurvenstückes $\alpha\ \beta\ \gamma\ \delta\ \varepsilon$ zu gelangen, führt der Versuch die Substanz vom Zustande α zu dem ε entsprechenden auf der geraden Verbindungslinie. Aber unsere Formel kann hier auch gar nicht stimmen; denn die Substanz ist von α bis ε unhomogen, theils Gas, theils Flüssigkeit, und die Formel setzte eine zwar gleichgültig ob gasförmige oder flüssige aber homogene Substanz voraus. Der Vorgang der theilweisen Verflüssigung ist es, welcher ihre Gültigkeit für ein bestimmtes Intervall unterbricht und unterbrechen muss. Es fragt sich nur, ob sich nicht

---

[1]) Ramsay u. Young, O. 1. 433 (1887).

auch das Kurvenstück $\alpha\ \beta\ \gamma\ \delta\ \varepsilon$ realisiren, ob sich also Gas und Flüssigkeit isotherm und kontinuirlich in einander überführen lassen. Der blosse Anblick desselben macht uns dies mehr wie unwahrscheinlich; auf dem Kurvenstück $\beta\ \gamma\ \delta$ würde einer Druckvermehrung eine Volumzunahme und umgekehrt einer Volumverminderung eine Zunahme des Druckes entsprechen, die Substanz also in einem so labilen Zustand sich befinden, dass seine Realisirung ausgeschlossen erscheint. Wohl aber sind von den Kurvenstücken $\alpha\ \beta$ und $\varepsilon\ \delta$ wenigstens die Anfänge realisirbar; es entsprechen diesen beiden offenbar die übersättigten Dämpfe und die überhitzten Flüssigkeiten; bei ersteren ist der Druck in der That grösser als p_0, das Volum kleiner als v_0, und es kann keinem Zweifel unterliegen, dass das Verhalten eines übersättigten Dampfes einer kontinuirlichen Fortsetzung des Verhaltens vor der Sättigung entspricht; schon die Thatsache, dass in gesättigten Dämpfen die Fortpflanzung des Schalles keine Störung erkennen lässt, beweist unwiderleglich, dass bei den damit verbundenen Kompressionen über den Sättigungsdruck der Dampf sich normal verhält. Das Kurvenstück $\varepsilon\ \delta$ bringt anderseits die Fähigkeit der Flüssigkeiten zum Ausdruck, unter geringerem Drucke, als ihrer Dampfspannung bei der betreffenden Temperatur entspricht, eine, wenn auch labile Existenz zu führen, wie vielfache Beobachtungen lehren.

Ein einfacher Satz lässt sich für die beiden von der geraden Verbindungslinie der Punkte α und ε und den beiden Kurvenstücken $\alpha\ \beta\ \gamma$ und $\gamma\ \delta\ \varepsilon$ begrenzten Flächenstücke herleiten; wir können uns nämlich eine Gasmasse auf dem Wege $\alpha\ \beta\ \gamma\ \delta\ \varepsilon$ von dem α in den ε entsprechenden Zustand gebracht und auf der geraden Verbindungslinie $\varepsilon\ \alpha$ wieder in den anfänglichen Zustand zurückbefördert denken. Bei diesem isothermen und umkehrbaren Kreisprozesse muss die Summe der vom Systeme geleisteten und von aussen aufgewendeten Arbeit gleich Null sein (S. 10). Da aber erstere dem von $\alpha\beta\gamma$ und der geraden Linie $\alpha\gamma$, die letztere dem von $\gamma\ \delta\ \varepsilon$ und der geraden Linie $\gamma\ \varepsilon$ begrenzten Flächenstücke entspricht, so müssen diese beiden Flächenstücke einander gleich sein (Maxwell, Clausius). Freilich können wir diesen Beweis aus dem Grunde nicht für sehr zwingend ansehen, weil die Realisirung dieses Kreisprozesses unmöglich ist; doch sprechen auch andere Gründe zu Gunsten dieses Satzes.

Die Betrachtung der in Fig. 2 gezeichneten Kurven lehrt ferner, dass die drei Volumina, mit denen die Kohlensäure unter ihrem Dampfdrucke bei der betreffenden Temperatur existiren kann und welche für 13,1^0 den Punkten α, γ, ε entsprechen, mit zunehmender Temperatur einander immer mehr nähern und schliesslich bei der 32,5^0 entsprechenden Isotherme in einem Punkte k zusammenfallen. Verbinden wir die den Punkten α und ε korrespondirenden der verschiedenen Isothermen, Punkte also, die Beginn und Ende der Verflüssigung mit zunehmender Kompression anzeigen, so erhalten wir die in der Kurventafel punktirt gezeichnete, bergförmige Kurve, deren höchster Punkt, eben der Punkt k, von der auf 32,5 bezüglichen Isotherme tangirt wird; hier ist das geschlängelte Kurvenstück $\alpha\ \beta\ \gamma\ \delta\ \varepsilon$ zu einem Punkte zusammengeschrumpft und die physikalische Bedeutung hiervon besteht offenbar darin, dass hier das spezifische Volum der flüssigen und das bis zum Dampfdrucke dieser komprimirten gasförmigen Kohlensäure einander gleich geworden sind; hier und nur hier ist es möglich, das Gas kon-

tinuirlich und isotherm in eine Flüssigkeit zu verwandeln und umgekehrt; k entspricht also dem kritischen Punkte der Kohlensäure.

Es ergibt sich somit das Resultat, dass wir aus den Konstanten a und b der van der Waals'schen Formel auch die kritischen Daten sämmtlich berechnen können; wir brauchen zu diesem Zwecke ja nur eine Anzahl Isothermen zu zeichnen, bis wir zu dem deutlich charakterisirten Punkte k gelangen. Einfacher und schneller aber gelangen wir zu diesem Ziele durch analytische Diskussion der van der Waals'schen Formel. Wenn wir in derselben p und v je gleich eins setzen, so bestimmt sich

$$R = \frac{(1 + a)(1 - b)}{273}$$

und es wird

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = (1 + a)(1 - b)\frac{T}{273}$$

oder nach v aufgelöst:

$$v^3 - \left\{b + \frac{(1 + a)(1 - b)T}{p\,273}\right\} v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p} = 0$$

Die Gleichung ist für v vom dritten Grade; seien x_1, x_2, x_3 die drei Wurzeln derselben, so muss bekanntlich

$$(v - x_1)(v - x_2)(v - x_3) = 0$$

sein. Die Wurzeln können reell und imaginär sein; für uns haben natürlich nur die ersteren eine physikalische Bedeutung. Da das Produkt der drei (v — x) Werthe zu lauter reellen Summanden führen muss, so können entweder zwei oder gar keine Wurzeln imaginär sein, weil nur durch Produkt zweier imaginärer Grössen wieder eine reelle entstehen kann. Also gehören zu einem Werthe von p bei gegebener Temperatur entweder ein oder drei Werthe von v; dies erkennen wir denn auch aus der graphischen Darstellung sofort; bei $t > 32{,}5$ gehört überall zu einem Werthe von p nur ein Werth von v; bei kleineren Werthen, $t = 13{,}1$ z. B., ist dies im allgemeinen auch der Fall und nur in dem Intervall p_1 bis p_2 gehören zu einem Werthe von p drei Werthe von v.

Der gesuchte kritische Punkt k ist derjenige, wo drei reelle Wurzeln einander gleich geworden sind. Es muss also $x_1 = x_2 = x_3 = x$ sein und die Beziehung

$$(v - x)^3 = v^3 - \left\{b + \frac{(1 + a)(1 - b)T}{p\,273}\right\} v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p}$$

bestehen. Da die Koefficienten der verschiedenen Potenzen von v einander gleich sein müssen, erhalten wir folgende Gleichungen:

$$x^3 = \frac{ab}{p},$$

$$3x^2 = \frac{a}{p},$$

$$3x = b + \frac{(1 + a)(1 - b)T}{p\,273},$$

woraus sich, indem wir diese speziellen Werthe von p und T mit π und T_1 bezeichnen,

$$x = 3b; \ \pi = \frac{a}{27b^2}; \ T_1 = 273 + t_1 = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{1+a} \cdot \frac{273}{b(1-b)}$$

ergibt. Es bestimmen also die Konstanten a und b in der obigen einfachen Weise das kritische Volum x, den kritischen Druck π und die kritische Temperatur T_1 (bezw. $273 + t_1$), und auf diese Weise finden wir sowohl die Koordinaten des Punktes k der Kurvenzeichnung wie auch die Isotherme, auf welcher er sich befindet.

Für Kohlensäure berechnet sich nun aus den oben angenommenen Werthen von a und b die kritische Temperatur zu 32,5, während Andrews 30,9 direkt beobachtete; der kritische Druck π zu 61 Atmosphären, während Andrews 70 beobachtete, und das kritische Volum zu 0,0069, während Andrews 0,0066 beobachtete. Umgekehrt kann man natürlich aus den kritischen Daten auch a und b berechnen, was für praktische Anwendungen von Wichtigkeit ist. Die Thatsache, dass aus den Abweichungen der Gase vom Boyle'schen Gesetze sich die kritischen Daten mit solcher Annäherung berechnen lassen, erzwingt im Verein mit dem Früheren die bewunderungsvolle Anerkennung der Fruchtbarkeit von van der Waals' Theorie.

Schliesslich sei noch der molekulare Oberflächendruck K berechnet, welcher der von der Wärmebewegung der Moleküle herrührenden Expansivkraft die Waage hält und nach dem Früheren

$$K = \frac{a}{v^2}$$

beträgt. Bei $21,5^0$ nimmt flüssige Kohlensäure etwa das 0,003fache Volum ein wie als Gas bei 0^0 unter Atmosphärendruck; es berechnet sich hieraus K zu 970 Atmosphären und die Zahl lässt erkennen, um wie enorme Druckkräfte es sich hier handelt. Einer anderweitigen direkten Bestimmung haben sich übrigens diese Druckkräfte bis jetzt entzogen.

Setzt man in der Zustandsgleichung $p = \varepsilon p_1$, $v = n x$, $T = m T_1$, drückt man mit andern Worten den Druck in Theilen des kritischen Drucks, das Volum in Theilen des kritischen Volums und die Temperatur in Theilen der kritischen Temperatur aus, so nimmt jene mit Berücksichtigung der Beziehungen zwischen a und b und den kritischen Daten die Form an:

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n^2}\right)(3n - 1) = 8m.$$

Aus dieser Gleichung ist alles der betreffenden Substanz Eigentümliche verschwunden; bei obiger Zählung der drei Zustandsbedingungen ist die Isotherme für alle Stoffe die gleiche. Vergleichen wir ganz allgemein die Eigenschaften verschiedener gasförmiger oder flüssiger Stoffe mit einander, so werden wir am rationellsten in der Weise zu verfahren haben, dass wir die Eigenschaften, welche ihnen bei gleichen Bruchtheilen des kritischen Druckes und der kritischen Temperatur zukommen, in Parallele setzen. Hieraus ergibt sich eine wichtige Folgerung von allgemeiner Bedeutung; wollen wir irgend eine Eigenschaft in ihrer Abhängigkeit von der Natur der Substanz studiren, so entsteht die Frage, unter welchen äusseren Bedingungen des Druckes und der Temperatur wir die Eigenschaften messen müssen, um für die verschiedenen Stoffe vergleichbare Zahlen zu erhalten. Im Sinne obiger Theorie sind es die soeben dargelegten Bedingungen, bei denen sich,

wie man sagt, die Stoffe in „übereinstimmenden Zuständen“ befinden. Leider ist jedoch die Bestimmung der kritischen Daten zu wenig zahlreich, als dass man bisher mit Erfolg in der angedeuteten Richtung hat vorgehen können.

Auf ein zweites beachtenswerthes Resultat der obigen Entwickelungen sei schliesslich noch hingewiesen. Die Anwendung der van der Waals'schen Formel mit den gleichen Zahlenwerthen der Konstanten auf Flüssigkeiten wie auf Gase bedingt als unumgänglich nothwendige Voraussetzung, dass der Molekularzustand der im flüssigen wie im gasförmigen Aggregatzustande befindlichen Moleküle der gleiche sei, und sie muss gänzlich hinfällig werden, wenn etwa mit der Kompression oder Kondensation des Gases eine Aenderung des Molekularzustandes, z. B. Bildung von Doppelmolekeln, verbunden ist. Umgekehrt können wir aus der Thatsache, dass bei vielen Stoffen die Zustandsgleichung für den gasförmigen und flüssigen Aggregatzustand identisch ist, mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit den Schluss ziehen, dass bei diesen die Molekulargrösse in beiden Aggregatzuständen die gleiche sei und einzelne Abweichungen von der van der Waals'schen Formel lassen sich wohl ungezwungen als durch Bildung von Doppelmolekeln veranlasst erklären.

III. Kapitel.

Der feste Aggregatzustand[1]).

Allgemeine Eigenschaften der festen Körper. Kondensiren wir einen im gasförmigen Aggregatzustande befindlichen Stoff bei genügend tiefer Temperatur — unterhalb seiner Schmelztemperatur — oder kühlen wir eine flüssige Substanz bis zu ihrem Erstarrungspunkte ab, so erscheint die Materie im festen Aggregatzustande. Mit dem flüssigen im Gegensatz zum gasförmigen hat dieser die Eigenthümlichkeit gemeinsam, dass einer Volumveränderung durch allseitigen Druck ausserordentlich grosse Kräfte widerstehen; als eine dem festen Aggregatzustande allein zukommende Eigenschaft aber ist hervorzuheben, dass auch einer Formveränderung ohne Kompression die sogenannten elastischen Kräfte entgegenwirken. Arbeit, die als Wärme wieder zum Vorschein kommt, muss bei einer Formveränderung zwar auch bei den Gasen und Flüssigkeiten infolge ihrer inneren Reibung geleistet werden; aber bei den festen Körpern kommt noch hinzu, dass bei einer gegenseitigen (nicht zu grossen) Verschiebung der einzelnen Theile das System in einen Spannungszustand gebracht wird, welcher einem (bedeutenden) Vorrath an potentieller Energie entspricht. Hört die Wirkung der deformirenden Kräfte auf, so nimmt der Körper wieder seine ursprüngliche Gestalt an.

Schmelzpunkt und Druck. In ähnlicher Weise, wie bei gegebener Temperatur ein Stoff nur bei einem bestimmten äusseren Drucke im

---

[1]) Bei Abfassung des krystallographischen Theiles dieses Kapitels hatte ich mich der werthen Mitarbeiterschaft von Herrn Dr. Pockels zu erfreuen.

flüssigen und gasförmigen Zustande koexistiren kann, ist ein fester Stoff mit seinem geschmolzenen Produkte nur bei ganz bestimmten zusammengehörigen Werthen des Druckes und der Temperatur im Gleichgewicht. Quantitativ finden wir den Unterschied, dass während der Siedepunkt sehr stark, der Schmelzpunkt nur so wenig mit dem äusseren Drucke variirt, dass man für praktische Zwecke fast immer von dieser Veränderlichkeit absehen kann und lange Zeit sie nicht beachtete.

Erst 1850 wurde sie von William Thomson beim Wasser nachgewiesen, nachdem James Thomson ihre Grösse theoretisch vorausgesagt hatte. Mit Hülfe eines Kreisprozesses nämlich, welcher dem mit der Verdampfung (S. 42) eines Stoffes angestellten in allen Punkten analog ist, gelangt man zu einer entsprechenden Formel, wonach die Schmelzwärme r mit der Aenderung dT, welche der Schmelzpunkt durch die Druckänderung dp erfährt, in einer einfachen Beziehung steht. Die absolute Schmelztemperatur des Stoffes bei dem äusseren Druck p sei T; lassen wir bei dieser Temperatur ein g der Substanz sich verflüssigen, was in umkehrbarer Weise geschehen kann, so wird hierbei einmal die Wärmemenge r absorbirt und zweitens die äussere Arbeit $p(v - v')$ geleistet, wenn v das spezifische Volumen der flüssigen und v' dasjenige der festen Substanz bedeutet. Erhöhen wir die Temperatur um dT, wobei der Druck, unter welchem feste und flüssige Substanz neben einander existiren können, um dp sich ändern möge, und lassen wir bei dieser Temperatur 1 g Substanz wiederum gefrieren, so wird hierbei einerseits die Wärmemenge r nach aussen abgegeben und andrerseits die äussere Arbeit $(p + dp)(v - v')$ vom System erlitten. Nach Abkühlung um dT befindet sich das System wieder im früheren Zustande. Bei diesem Kreisprozess ist von aussen die Arbeit $dp\,(v - v')$ geleistet und gleichzeitig die Wärmemenge r von der Temperatur T auf T + dT gebracht worden. Nach dem zweiten Hauptsatze muss nun

$$dp\,(v - v') = r\,\frac{dT}{T}$$

oder

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v - v')}{r}$$

sein. Einer Erhöhung des Druckes entspricht somit ein positiver Werth von dT, d. h. ein Steigen des Schmelzpunktes, wenn $v - v'$ positiv, d. h. wenn der Uebergang in den flüssigen Zustand mit einer Volumzunahme verbunden ist, dagegen ein Sinken des Schmelzpunktes, wenn der betrachtete Körper sich beim Schmelzen zusammenzieht, wie dies beim Eise der Fall ist.

Führt man für Wasser die Rechnung durch, so ist $T = 273^0$, $v = 1{,}000$ und $v' = 1{,}090$ zu setzen; die Schmelzwärme r beträgt 79,6 g-cal., ist also einer Arbeit von $79{,}6 \times 42440$ g-cm äquivalent. Wählen wir als Einheit des Druckes die Atmosphäre, so müssen wir als Einheit der Arbeit die bei der Ueberwindung dieses Druckes über das Volum eines Kubikcentimeters zu leistende einführen, und da der Atmosphärendruck pro Quadratcentimeter mit dem Gewichte von 1033,3 g lastet, so wird in diesem Maasse ausgedrückt

$$r = \frac{79{,}6 \times 42440}{1033{,}3}$$

und

$$\frac{dT}{dp} = -0{,}00752^0$$

d. h. einer Steigerung des äusseren Druckes um eine Atmosphäre entspricht ein Sinken des Gefrierpunktes von Wasser um 0,00752°. In der That konstatirte William Thomson (1851), dass bei einer Erhöhung des äusseren Druckes um 8,1 und 16,8 Atmosphären die Temperatur des schmelzenden Eises von 0° auf — 0,059 und — 0,129° sank, während sich nach obiger Formel — 0,061 und — 0,126° berechnet. Dass umgekehrt bei Substanzen, welche mit Volumvermehrung sich verflüssigen, der Schmelzpunkt durch Anwendung äusseren Druckes erhöht wird, ist von Bunsen (1857) am Walrath und Paraffin gezeigt worden. Neuerdings hat Batelli[1]) die Thomson'sche Formel an einer Anzahl organischer Verbindungen gut bestätigt gefunden.

Dampfdruck fester Stoffe. Jedem festen Stoffe kommt ebenso wie einer Flüssigkeit bei gegebener Temperatur ein bestimmter Dampfdruck zu, wenn derselbe allerdings auch häufig so ausserordentlich klein ist, dass er sich einer direkten Messung entzieht. Die Verflüchtigung eines festen Stoffes nennt man Sublimation. Die Sublimationswärme steht zur Aenderung des Dampfdruckes mit der Temperatur in der gleichen Beziehung wie die Verdampfungswärme, weil es für den S. 42 beschriebenen Kreisprozess gleichgültig ist, ob ein fester Körper oder eine Flüssigkeit verdampft. Da ausserdem die molekulare Sublimationswärme σ gleich der Summe der molekularen Verdampfungswärme λ und molekularen Schmelzwärme ρ ist, so wird

$$\sigma = \rho + \lambda = T\frac{dp}{dT}(v - v'),$$

worin p den Dampfdruck des festen Stoffes und v bezw. v' die Volumina eines g-Moleküls des vergasten bezw. des festen Stoffes bedeuten.

Der krystallisirte Zustand. Die meisten festen Körper treten bei Kondensation aus dem gasförmigen Zustande, beim Erstarren aus dem Schmelzfluss oder bei der Ausscheidung aus Lösungen, falls nicht ungünstige Umstände die normale Bildung stören, in gesetzmässigen, polyëdrischen Formen auf: sie krystallisiren. Mit der äusseren Form stehen die sämmtlichen physikalischen Eigenschaften im engsten Zusammenhange; letztere sind ebensowohl, wie die ersteren, bedingt durch die Struktur der betreffenden Körper. Man wird demnach einen Krystall definiren als einen homogenen Körper, in welchem sich verschiedene, von einem seiner Punkte auslaufende Richtungen physikalisch verschieden verhalten.

Die Voraussetzung der Homogeneïtät, welche im Folgenden immer festzuhalten ist, besagt, dass die physikalischen Eigenschaften nur von der Richtung, nicht vom Orte abhängen und insbesondere für alle parallelen Richtungen gleich sind. — Es ist wohl zu beachten, dass in obiger Definition eines Krystalls nicht auf die geometrische Form der Begrenzung Bezug genommen ist; diese letztere

[1]) Atti del R. Ist. Ven. (3) **3.** (1886).

ist nur das augenfälligste Kennzeichen des krystallisirten Zustandes, welches aber nur bei ungestörter Bildung zur Entwickelung kommt.

Den krystallisirten Körpern werden die amorphen gegenübergestellt, in welchen alle Richtungen in Bezug auf sämmtliche physikalische Eigenschaften gleichwerthig sind. Indessen führen gewisse Umstände, insbesondere das elastische Verhalten [1]), zu der Vermuthung, dass auch manche amorphe feste Körper aus Krystallfragmenten, die sich durch ihre Kleinheit der direkten Wahrnehmung entziehen, zusammengesetzt seien; sollte sich diese Vermuthung in Zukunft allgemein bestätigen, so wäre die Krystallstruktur geradezu als charakteristisch für den festen Aggregatzustand zu betrachten.

Sind unter den von einem Punkte eines Krystalls aus gezogenen Richtungen je zwei oder mehr gleichwerthige vorhanden, so sagt man, der Krystall besitze Symmetrieeigenschaften. Die Symmetrie eines Krystalls ist für verschiedene physikalische Eigenschaften von ungleichem Grade, wie es die Natur der in Betracht kommenden physikalischen Vorgänge mit sich bringt.

Die Erfahrung hat nun gelehrt, dass sich die niedrigste Symmetrie immer bei den Vorgängen des Wachsthums und der Auflösung der Krystalle zeigt, also vor allem in der bei ungestörtem Wachsthum auftretenden polyëdrischen äusseren Form. Daher ist die letztere, welche ja ausserdem der Beobachtung am leichtesten zugänglich ist, in erster Linie zur Charakterisirung und Eintheilung der Krystalle geeignet. — Aus den angeführten Gründen wollen wir zunächst die Gesetzmässigkeiten, welche die Form der Krystalle beherrschen, kurz betrachten.

Grundlagen der geometrischen Krystallographie. Bekanntlich sind normal ausgebildete Krystalle von ebenen Flächen begrenzt, welche konvexe Polyëder bilden (d. h. solche Polyëder, die von jeder Geraden nur in zwei Punkten geschnitten werden). Es folgt aus der Definition eines Krystalles als homogenen Körpers, dass gleichgerichtete Ebenen gleichwerthig sind, wobei jedoch zu bemerken ist, dass bei einer Ebene hier zwei Seiten zu unterscheiden sind, also zwei Begrenzungsebenen nur dann als gleichgerichtet gelten, wenn die Richtung der äusseren Normalen übereinstimmt. Man darf daher bei der Untersuchung der Form eines Krystalles die Begrenzungsebenen parallel mit sich selbst beliebig verschoben denken, was im Folgenden immer im Auge zu behalten ist.

Die erste Grundlage der geometrischen Krystallographie ist das (schon 1669 von Steno entdeckte) Gesetz von der Konstanz der Flächenwinkel, welches besagt, dass die Neigung zwischen zwei bestimmten Krystallflächen bei einer und derselben Substanz, gemessen bei derselben Temperatur, unveränderlich ist, also unabhängig von der Grösse und Ausbildung der Flächen.

Die reichen in der Krystallmessung mittelst des Reflexionsgoniometers gewonnenen Erfahrungen haben gelehrt, dass dieses Gesetz insofern nur annähernde Gültigkeit besitzt, als selbst an guten Krystallen derselben chemisch reinen Substanz, die sich unter scheinbar gleichen Um-

---

[1]) Vergl. W. Voigt, Wied. Ann. **38.** 573. 1889; Gött. Nachr. 1889. 519 u. 1890. p. 541.

ständen gebildet haben, sowie sogar an einem und demselben Krystall korrespondirende Winkel Schwankungen von nicht selten über 0,5° unterworfen sind.

Unter einer Zone versteht man die Gesammtheit aller Flächen, welche sich in parallelen Kanten schneiden; die gemeinsame Richtung der letzteren heisst die Zonenaxe. Eine Zone ist bestimmt durch irgend zwei ihrer Flächen. Weiss man umgekehrt von einer Krystallfläche, dass sie in zwei gegebenen Zonen liegt, so ist sie vollständig bestimmt, denn sie ist dann parallel den beiden Zonenaxen, also zwei sich schneidenden Geraden. — Die Erfahrung hat nun zu dem nachstehenden, 1826 von F. E. Neumann ausgesprochenen Satze geführt, welcher als Gesetz der Zonen bezeichnet wird und das eigentliche krystallographische Grundgesetz bildet: Alle Flächen, die an einem Krystall auftreten können, stehen unter einander im Zonenverbande; oder mit andern Worten: Aus irgend vier Flächen, von denen keine drei in einer Zone liegen, kann man alle andern möglichen Krystallflächen durch Zonen ableiten.

Hiernach würden an einem Krystall zwar unendlich viele Begrenzungsflächen auftreten können, aber es kann doch keineswegs jede beliebige Ebene eine Fläche des Krystalls sein. Wir werden sogleich zwei andere Formen des betrachteten Gesetzes zu erwähnen haben, welche dies noch deutlicher hervortreten lassen. — Bei dem obigen Gesetze der Zonen ist zu bedenken, dass es den Zonenverband für alle möglichen Krystallflächen fordert; die an einem einzelnen Krystall wirklich vorhandenen Flächen brauchen darum nicht in vollständigem Zonenverbande zu stehen. —

Um die Lage der Begrenzungsflächen eines Krystalls bequem, d. h. durch Zahlen angeben zu können, kann man dieselbe auf irgend ein mit dem Krystall fest verbundenes Koordinatensystem beziehen. Man wählt nun aus einem bald zu erläuternden Grunde zu Koordinatenebenen irgend drei nicht in einer Zone liegende Krystallflächen (z. B. solche, die durch vorherrschendes Auftreten oder Spaltbarkeit ausgezeichnet sind), und somit zu Koordinatenaxen drei Krystallkanten (nämlich die Schnittlinien jener drei Krystallflächen, O X, O Y, O Z in Fig. 3); dieses Koordinatensystem wird im allgemeinen ein schiefwinkliges sein. Die Lage irgend einer vierten Krystallfläche ($E_1 E_2 E_3$) ist dann durch die Abschnitte ($O E_1$, $O E_2$, $O E_3$) bestimmt, welche sie auf den Koordinatenaxen erzeugt; denn sind a, b, c diese Abschnitte, so ist $\frac{x}{a} + \frac{y}{b} + \frac{z}{c} = 1$ die Gleichung der Ebene. Da es sich nur um die Richtung der Begrenzungsebenen handelt, so kommt es nur auf die Verhältnisse $a : b : c$ an, welche bei der Parallelverschiebung der Ebene konstant bleiben. Man pflegt nun die Axenabschnitte a, b, c irgend einer, nicht mit zwei der Koordinatenebenen (Fundamentalflächen) in einer Zone liegenden Fläche („Einheitsfläche“) als Einheiten zu wählen, d. h. die Abschnitte aller andern Krystallflächen durch diese auszudrücken. Diese „Axeneinheiten“ a, b, c werden im allgemeinen ungleich sein und in irrationalen Verhältnissen zu einander stehen. Sind nun ma, nb, pc die Axenabschnitte (Parameter) irgend einer fünften Krystallfläche ($H_1 H_2 H_3$ in Fig. 3), so nennt man

drei ganze Zahlen h, k, l, die proportional $\frac{1}{m}$, $\frac{1}{n}$, $\frac{1}{p}$ sind, die *Indices* der letzteren, und nach Festlegung der Fundamentalflächen und Einheitsfläche wird jede weitere Ebene der Richtung nach durch das Verhältniss dieser drei Zahlen, z. B. h : k : l, bestimmt. Es ist nun leicht zu zeigen, dass das Gesetz der Zonen zur Folge hat, dass *die Verhältnisse der Indices aller an einem Krystalle möglichen Begrenzungsflächen rationale Zahlen sind*. Dieses (im Prinzip schon 1781 von Hauy aufgestellte) *Gesetz der rationalen Indices* gilt natürlich für jede beliebige Wahl der Fundamentalflächen und der Einheitsfläche (sofern dieselben nur Krystallflächen sind). Den in h, k, l willkürlichen gemeinsamen Faktor wählt man so, dass h, k, l die *kleinstmöglichen ganzen* Zahlen werden; für eine Fläche, welche einer bezw. zwei Koordinaten-

Fig. 3.

axen parallel ist, werden ein bezw. zwei Indices gleich Null. Es ist hervorzuheben, dass h, k, l in weitaus den meisten Fällen die *niedrigsten* ganzen Zahlen (vorherrschend 0, 1, 2, 3, 4) sind, und gerade hierdurch erhält das Gesetz der rationalen Indices erst seine Bedeutung; denn durch hinreichend *grosse* ganze Zahlen könnte man ja die Indices mit der den Winkelmessungen entsprechenden Genauigkeit auch dann darstellen, wenn sie in Wahrheit irrational wären.

Die Berechnung der Indices aus Winkelmessungen ergibt zunächst irrationale Verhältnisse der ersteren; nach dem eben erwähnten Erfahrungssatze wird man aber selten im Zweifel sein, welche ganzen Zahlen, deren Verhältnisse jenen irrationalen Werthen nahe kommen, man als wahre Indices anzusehen hat. Im allgemeinen sind zur Bestimmung der Indices einer Fläche zwei Winkelmessungen erforderlich (vergl. auch den Abschnitt über „Bestimmung der kryst. Symmetrie“, S. 72); ist aber eine Zone bekannt, welcher die Fläche angehört, so genügt *eine*

Winkelmessung, und kennt man noch eine zweite die Fläche enthaltende Zone, so sind die Indices ganz ohne Messung eines Winkels angebbar. Da dieser letztere Fall bei der Bestimmung von Krystallen sehr häufig vorkommt, mag das dabei einzuschlagende Verfahren nachstehend näher erläutert werden. Hierzu ist zunächst die Bestimmungsweise von Kantenrichtungen zu betrachten. Man kann aus irgend vier Krystallkanten (drei „Fundamentalkanten“ und einer „Einheitskante“) alle übrigen möglichen gemäss dem Gesetz der Zonen dadurch ableiten, dass man successive die Schnittlinien von Ebenen, die je zwei schon bekannte Kanten verbinden, aufsucht. Sind nun α, β, γ die auf die Fundamentalkanten bezogenen Koordinaten eines Punktes der Einheitskante, und $\alpha\xi$, $\beta\eta$, $\gamma\zeta$ diejenigen eines Punktes irgend einer fünften Krystallkante, so folgt aus dem soeben erwähnten Satze, dass die Verhältnisse $\xi : \eta : \zeta$ rational sind. Man nennt ξ, η, ζ die Indices der Kante oder Zone und bezeichnet letztere durch das Symbol $[\xi, \eta, \zeta]$. Wählt man nun als Fundamentalkanten die Schnittlinien der Fundamentalflächen, als Einheitskante die Resultante aus den Axeneinheiten a, b, c, so dass $\alpha : \beta : \gamma = a : b : c$ wird, so ist der Ausdruck dafür, dass eine Fläche h, k, l durch eine Kante $[\xi, \eta, \zeta]$ geht oder in einer Zone $[\xi, \eta, \zeta]$ liegt, die Relation:

$$h\xi + k\eta + l\zeta = 0.$$

Hieraus ist ersichtlich, wie die Indices einer in zwei gegebenen Zonen liegenden Fläche oder diejenigen der Schnittkante zweier gegebener Flächen durch Auflösung zweier linearer Gleichungen zu berechnen sind, und damit auch zugleich, wie das Gesetz der rationalen Indices aus dem Gesetze der Zonen folgt.

Eine dritte, von Gauss (1831) herrührende Ausdrucksweise des krystallographischen Grundgesetzes ist das Gesetz der rationalen Doppelverhältnisse, welches besagt, dass zwischen vier Krystallflächen, die in einer Zone, oder vier Krystallkanten, die in einer Ebene liegen, die Beziehung besteht, dass ihr Doppelverhältniss rational ist. (Man versteht unter dem Doppelverhältniss von vier solchen Geraden oder Ebenen α, β, γ, δ folgenden, aus den Sinus der von ihnen eingeschlossenen Winkel gebildeten Quotienten:

$$\frac{\sin(\alpha, \gamma)}{\sin(\beta, \gamma)} : \frac{\sin(\alpha, \delta)}{\sin(\beta, \delta)}.$$

Dass dieser Quotient nun für Flächen und Kanten eines Krystalls rational sein muss, folgt leicht nach den Grundsätzen der projektiven Geometrie aus dem Gesetz der Zonen oder demjenigen der rationalen Indices.) Zufolge dieser Beziehung ist durch drei Flächen einer Zone oder drei Kanten in einer Ebene die Gesammtheit der in jener Zone oder Ebene liegenden Flächen oder Kanten, die am Krystall auftreten können, völlig bestimmt. Indem man das Doppelverhältniss von vier in einer Zone liegenden Flächen durch ihre Indices ausdrückt, gelangt man zu Formeln, welche für die Krystallberechnung von fundamentaler Wichtigkeit sind, da sie die Lösung der beiden folgenden Aufgaben liefern: 1. wenn die Indices von vier Flächen einer Zone und zwei von den sechs Winkeln zwischen diesen Flächen gegeben sind, die übrigen vier Winkel zu berechnen; 2. wenn die Winkel zwischen vier Flächen

einer Zone und die Indices dreier von ihnen gegeben sind, die Indices der vierten Fläche zu finden [1]).

Um die geometrische Form eines Krystalls zu beschreiben, muss man, wie nach dem Vorhergehenden klar ist, angeben: 1. die drei Winkel zwischen den Fundamentalkanten oder zwischen den Fundamentalflächen, 2. die Längenverhältnisse der Axeneinheiten, 3. die Indices der vorhandenen Krystallflächen (oder Kanten). Die unter 1. und 2. genannten Bestimmungsstücke, die sogen. Axenelemente oder geometrischen Konstanten des Krystalls, sind im allgemeinen charakteristisch für die krystallisirte Substanz (vergl. den Schluss dieses Kapitels, S. 72). Die Wahl derselben ist, wie schon oben bemerkt, in gewissem Grade willkürlich; man wird dabei aber, ausser dem krystallographischen Grundgesetz, die Symmetrieverhältnisse des Krystalls zu berücksichtigen haben (siehe weiter unten, S. 72).

Die Symmetrie der Krystalle kommt, wie Hauy zuerst bemerkte, schon in ihrer Begrenzung dadurch zur Geltung, dass an ungestört entwickelten Krystallen verschieden gerichtete, in gesetzmässiger Weise korrespondirende Flächen immer gleichzeitig und mit gleicher physikalischer Beschaffenheit (Glanz, Streifung etc.) auftreten. Weit sicherer sind die Symmetrieverhältnisse durch Winkelmessungen zu konstatiren; denn die Winkel zwischen zwei Paaren von gleichwerthigen Flächen müssen natürlich gleich sein. Soll die Symmetrie auch im äusseren Anblick des Krystallpolyëders anschaulich zum Ausdruck kommen, so muss man die Flächen derart parallel mit sich selbst verschoben denken, dass alle gleichwerthigen Flächen von einem und demselben festen Punkte im Innern des Krystalls gleichen Abstand haben. Diese ideale Ausbildung, welche in der Natur nur unter ausnahmsweise günstigen Umständen vorkommt, wird immer vorausgesetzt, wenn man von der Symmetrie eines Krystallpolyëders handelt. Für später sei hier gleich bemerkt, dass man die Gesammtheit aller gleichwerthigen Krystallflächen eine einfache Krystallform nennt im Gegensatze zu einer Kombination, d. h. einem aus ungleichwerthigen Flächen gebildeten Krystallpolyëder. Eine einfache Krystallform braucht keineswegs ein geschlossenes Polyëder zu sein, sondern kann auch z. B. aus einem Paar paralleler Ebenen oder sogar nur aus einer einzigen Ebene bestehen.

Eintheilung der Krystalle nach der Symmetrie. Wir wenden uns nun zur näheren Betrachtung der Symmetrieeigenschaften, welche ein Krystallpolyëder besitzen kann.

Die Symmetrie kann durch das Vorhandensein der folgenden drei Arten von Symmetrieelementen bedingt sein: 1. eines Centrums der Symmetrie; 2. einer oder mehrerer Symmetrieaxen; 3. einer oder mehrerer Symmetrieebenen. Diese Symmetrieelemente haben folgende Bedeutung für die Krystallstruktur und die geometrische Form.

Ein Centrum der Symmetrie ist vorhanden, wenn je zwei entgegengesetzte Richtungen gleichwerthig sind. Das Krystallpolyëder ist dann von Paaren paralleler Ebenen begrenzt, welche (bei idealer Ausbildung) von einem festen Punkte gleichen Abstand besitzen.

---

[1]) Vergl. z. B. Th. Liebisch, Geometrische Krystallographie. Leipzig 1881. Kap. IV.

Eine Symmetrieaxe ist dadurch charakterisirt, dass durch eine Drehung um einen aliquoten Theil von 360° um diese Axe jede Richtung in eine gleichwerthige übergeführt wird, also auch das Krystallpolyëder mit sich selbst zur Deckung kommt. Ist $\frac{1}{n} \cdot 360^0$ der kleinste hierzu erforderliche Drehungswinkel, so wird die Symmetrieaxe n-zählig genannt. Je nachdem ihre beiden entgegengesetzten Richtungen deckbar gleich sind oder nicht, heisst sie zweiseitig oder einseitig; unter den einseitigen Axen sind wieder drei Arten zu unterscheiden, je nachdem die an ihren beiden Enden liegenden Flächengruppen direkt oder erst nach einer Drehung der einen spiegelbildlich gleich oder überhaupt ganz verschieden sind, in welchem letzteren Falle die Symmetrieaxe polar genannt wird. — Aus dem krystallographischen Grundgesetze ergibt sich unter anderem, dass eine Symmetrieaxe stets eine mögliche Krystallkante, und die zu ihr senkrechte Ebene eine mögliche Krystallfläche ist, ferner, dass nur zwei-, drei-, vier- oder sechszählige Symmetrieaxen möglich sind.

Eine Symmetrieebene ist eine Ebene, in Bezug auf welche je zwei gleichwerthige Richtungen wie Bild und Spiegelbild zu einander liegen, und welche somit das Krystallpolyëder in zwei spiegelbildlich gleiche Hälften theilt. Man erkennt leicht, dass eine Symmetrieebene immer einer möglichen Krystallfläche parallel ist.

Wenn mehrere Symmetrieelemente in gewissen Kombinationen zugleich vorhanden sind, so kann dadurch das Vorhandensein noch anderer Symmetrieelemente bedingt sein; man nennt dann diejenigen Symmetrieelemente, welche die übrigen schon zur Folge haben, die erzeugenden. Ein wichtiges Beispiel hierfür ist der Satz, dass ein Centrum der Symmetrie, eine Symmetrieebene und eine zu letzterer senkrechte geradzählige Symmetrieaxe drei Symmetrieelemente sind, von denen je zwei das dritte mit Nothwendigkeit bedingen.

Einfache Krystallformen, welche mit ihrem Spiegelbild nicht zur Deckung gebracht werden können und somit weder ein Centrum der Symmetrie, noch eine Symmetrieebene besitzen, nennt man nach Marbach in sich gewendet; eine solche Krystallform und die ihr spiegelbildlich gleiche werden als enantiomorphe Formen (Naumann) bezeichnet und als rechte und linke Form unterschieden.

Nach den verschiedenen möglichen Kombinationen von erzeugenden Symmetrieelementen ergibt sich eine (unten näher zu betrachtende) Eintheilung der krystallisirten Körper in 32 Gruppen[1]). Von diesen Gruppen, deren jede durch besondere Symmetrieeigenschaften charakterisirt ist, werden diejenigen in ein Krystallsystem zusammengefasst, welche sich auf ein und dasselbe krystallographische Axensystem beziehen lassen. Unter einem krystallographischen Axensystem versteht man ein System von Koordinatenaxen, welches einerseits dem Gesetze der rationalen Indices genügt, d. h. möglichen Krystallkanten parallel ist, und welches andererseits auch die Symmetrieverhältnisse des Kry-

---

[1]) Dieselbe ist entwickelt von J. F. C. Hessel 1830, A. Bravais 1850, A. Gadolin 1867, P. Curie 1884, B. Minnigerode 1886; eine ausführliche Darstellung findet sich in Th. Liebisch's „Physikalischer Krystallographie“ (Leipzig 1891), p. 3—50.

stalls zum Ausdruck bringt, indem es durch dieselben Operationen, die irgend eine Richtung in eine gleichberechtigte überführen, mit sich selbst zur Deckung gebracht wird. In Bezug auf ein solches Axensystem erhalten demnach alle gleichwerthigen Flächen Indices, die sich nur durch die Reihenfolge und Vorzeichen unterscheiden; man kann daher eine *einfache Krystallform* kurz durch Angabe der Indices irgend einer ihrer Flächen bezeichnen, welche man zum Unterschiede vom Symbol der einzelnen Fläche dann in *runde Klammern* einschliesst. (Ueber die zahlreichen andern Symbole für Krystallformen, welche man eingeführt hat, vergl. die Lehrbücher der Krystallographie).

Bevor wir uns zur Aufzählung der 32 Gruppen und der einer jeden angehörenden Krystallformen wenden, müssen wir uns noch gewisse geometrische Beziehungen vergegenwärtigen, welche zwischen den einfachen Formen der zu demselben Krystallsystem gehörigen Gruppen bestehen. Da nämlich die Symmetrieelemente der niedriger symmetrischen Gruppen jedes Systems einen Theil der Symmetrieelemente der höchst symmetrischen Gruppe desselben Systems bilden, so kann man aus den einfachen Formen der letzteren (*holoëdrischen*) Gruppe diejenigen aller übrigen Gruppen geometrisch dadurch ableiten, dass man die Hälfte oder drei Viertel oder sieben Achtel von den Flächen der holoëdrischen Formen nach bestimmten Gesetzen verschwinden lässt; die so gewonnenen Formen nennt man *hemiëdrische* bezw. *tetartoëdrische* oder *ogdoëdrische*. Diejenigen hemiëdrischen, tetartoëdrischen oder ogdoëdrischen Krystalle, welche eine einzige *polare* Symmetrieaxe besitzen, heissen *hemimorph*. — Es ist zu beachten, dass nicht alle einfachen Formen der hemiëdrischen und tetartoëdrischen Gruppen von den entsprechenden holoëdrischen Formen geometrisch verschieden sind; so treten z. B. das Hexaëder und Dodekaëder in allen Gruppen des regulären Systems auf. Die niedere Symmetrie solcher Krystalle ist aber immer an ihrem physikalischen Verhalten zu erkennen, vor allem an der Lage und Gestalt der *Aetzfiguren* auf ihren Flächen. — Die Bezeichnung der hemiëdrischen Formen geschieht durch Vorsetzen gewisser griechischer Buchstaben ($\varkappa$, π, γ, τ, ρ) vor die Symbole der holoëdrischen Formen, aus denen sie ableitbar sind; bei den tetartoëdrischen Formen setzt man zwei solche Buchstaben, da dieselben immer durch kombinirte Anwendung zweier Arten von Hemiëdrie erhalten werden können. Die korrelaten, d. h. sich zu einer holoëdrischen Form ergänzenden hemiëdrischen bezw. tetartoëdrischen Formen, welche nur in dem Falle, wo sie enantiomorph sind, geometrisch, immer aber physikalisch verschieden sind, erhalten dann Symbole, die sich nur durch Vorzeichen oder Stellung der Indices unterscheiden. — In der nachstehenden Uebersicht der 32 Gruppen werden für die Symmetrieelemente folgende abgekürzte Bezeichnungen angewendet: für ein Centrum der Symmetrie C; für m gleichberechtigte n-zählige zweiseitige Symmetrieaxen m L_n (wobei die inversen Richtungen mitgezählt werden, so dass also m mindestens = 2 ist); für m gleichberechtigte einseitige Symmetrieaxen und ihre inversen m L_n, m l_n bezw. m L_n^*, m l_n^* oder m $\bar{L}_n$, m $\bar{l}_n$, je nachdem sie einseitig erster oder zweiter Art oder polar sind; endlich für eine Symmetrieebene, die auf keiner Symmetrieaxe senkrecht steht, das Zeichen P oder, falls sie auf einer n-zähligen Axe senkrecht steht, das Zeichen P_n. Ungleichwerthige Symmetrieaxen oder Symmetrieebenen derselben Art sollen durch Accente

unterschieden werden. Von den einfachen Krystallformen der niedriger symmetrischen Gruppen sollen nur diejenigen angegeben werden, welche sich von den entsprechenden holoëdrischen Formen auch geometrisch unterscheiden; ferner brauchen die Formen der hemimorphen Gruppen nicht besonders erwähnt zu werden, da es bei diesen klar ist, dass sie durch Fortlassen der an einem Ende der polaren Axe gelegenen Flächen aus den holoëdrischen Formen erhalten werden. Diejenigen Gruppen, für welche Beispiele noch nicht bekannt sind, werden ohne Angabe der Formen in Klammern aufgeführt; bei den übrigen wird auch eine Anzahl der wichtigsten ihnen angehörenden Mineralien und künstlich dargestellten Substanzen angegeben.

I. Reguläres System.

Krystallographisches Axensystem: Drei gleiche auf einander senkrechte Axen (den Kanten des Hexaëders parallel).

1. Holoëdrie. C; $6L_4$, $8L_3$, $12L_2$; $3P_4$, $6P_2$.

Hexakisoktaëder (hkl), $h > k > l$; Triakisoktaëder (hhl); Ikositetraëder (hll); Tetrakishexaëder (hk0); Oktaëder (111); (Rhomben-) Dodekaëder (110); Hexaëder (100).

Beispiele: P, Si, Fe, Pb, Cu, Ag, Hg, Au, Pt; PbS, Ag_2S; As_2O_3, Sb_2O_3; NaCl, AgCl, AgBr, CaF_2, K_2PtCl_6; Fe_3O_4, $MgAl_2O_4$ und andere Spinelle, Granat, Analcim, Perowskit, Sodalith etc.

2. Tetraëdrische Hemiëdrie. $6L_2$, $4\bar{L}_3$, $4\bar{l}_3$; 6P.

Hexakistetraëder $\varkappa$ (hkl); Deltoiddodekaëder $\varkappa$ (hhl); Triakistetraëder $\varkappa$ (hll); Tetraëder $\varkappa$ (111).

Beispiele: Diamant; ZnS als Zinkblende, Fahlerz; Boracit; Helvin.

3. Plagiëdrische Hemiëdrie. $6L_4$, $8L_3$, $12L_2$.

Pentagonikositetraëder γ (hkl).

Beispiele: Cu_2O; KCl, $(NH_4)Cl$.

4. Pentagonale Hemiëdrie. C; $6L_2$, $4L_3$*, $4l_3$*; $3P_2$.

Dyakisdodekaëder π (hkl), Pentagondodekaëder π (hk0).

Beispiele: FeS_2 (als Eisenkies), $CoAs_2$ etc.; SnJ_4; Alaune.

5. Tetartoëdrie: $6L_2$, $4\bar{L}_3$, $4\bar{l}_3$.

Tetraëdrische Pentagondodekaëder $\varkappa\pi$ (hkl); die übrigen Formen wie in 2, ausser den (hk0), welche in die Pentagondodekaëder zerfallen.

Beispiele: $NaClO_3$, $NaBrO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$; $Na_3SbS_4 + 9H_2O$; $NaUO_2(C_2H_3O_2)_3$.

II. Hexagonales System.

Krystallographisches Axensystem: Eine Hauptaxe und drei auf ihr senkrechte, Winkel von 120° mit einander bildende, gleichwerthige Nebenaxen. Eine Fläche erhält vier Indices ihkl, von denen aber die drei auf die Nebenaxen bezüglichen durch die Relation $i + h + k = 0$ mit einander verbunden sind.

6. Holoëdrie. C; $2L_6$, $6L_2$, $6L_2'$; P_6, $3P_2$, $3P_2'$.

Dihexagonale Pyramiden $(ihkl)$, $i > h$, $-k = \bar{k} = i + h$; hexagonale Pyramiden 1. Ordnung $(i0\bar{i}l)$ und 2. Ordnung $(i.i.2\bar{i}.l)$; dihexagonale Prismen $(ihk0)$; hexagonales Prisma 1. Ordnung $(10\bar{1}0)$ und 2. Ordnung $(11\bar{2}0)$; Basis (0001).

Beispiele: Beryll, Milarit.

7. Hemimorphe Hemiëdrie. $\bar{L}_6$, $\bar{l}_6$; $3P$, $3P'$.

Beispiele: ZnO; ZnS (als Wurtzit), CdS (Greenockit).

[8. Trapezoëdrische Hemiëdrie. $2L_6$, $6L_2$, $6L_2'$.]

9. Pyramidale Hemiëdrie. C; L_6, l_6; P_6.

Hexagonale Pyramiden 3. Ordnung $\pi(ihkl)$; hexagonale Prismen 3. Ordnung $\pi(ihk0)$.

Beispiele: $Ca_5Cl(PO_4)_3$, $Pb_5Cl(PO_4)_3$, $Pb_5Cl(AsO_4)_3$, $Pb_5Cl(VdO_4)_3$.

[10. Erste hemimorphe Tetartoëdrie. $\bar{L}_6$, $\bar{l}_6$.]

[11. Sphenoidische Hemiëdrie. $2L_3$, $3\bar{L}_2$, $3\bar{l}_2$; P_3, $3P$.]

[12. Sphenoidische Tetartoëdrie. L_3, l_3; P_3.]

13. Rhomboëdrische Hemiëdrie. C; $2L_3$, $3L_2$, $3l_2$; $3P_2$.

Skalenoëder $\rho(ihkl)$, Rhomboëder $\rho(i0\bar{i}l)$.

Beispiele: P, Te, As, Sb, Bi, Mg, Pd, Os; H_2O, Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, $Mg(OH)_2$; $NaNO_3$, $CaCO_3$ (als Kalkspath), $MgCO_3$, $FeCO_3$, $ZnCO_3$, $MnCO_3$; Eudialyt, Chabasit etc.

14. Zweite hemimorphe Tetartoëdrie (Hemimorphie der Gruppe 13). $\bar{L}_3$, $\bar{l}_3$; $3P$.

Beispiele: $Ag_6Sb_2S_6$ und $Ag_6As_2S_6$ (Rothgültigerz), Turmalin; Tolylphenylketon $C_{14}H_{13}O$.

15. Trapezoëdrische Tetartoëdrie. $2L_3$, $3\bar{L}_2$, $3\bar{l}_2$.

Trigonale Trapezoëder $\rho\tau(ihkl)$; Rhomboëder (1. Art) $\rho\tau(i0\bar{i}l)$; trigonale Pyramiden $\rho\tau(i.i.2\bar{i}.l)$; ditrigonale Prismen $\rho\tau(ihk0)$, trigonale Prismen $\rho\tau(11\bar{2}0)$.

Beispiele: SiO_2 (als Quarz); HgS; $K_2S_2O_6$, $PbS_2O_6 + 4H_2O$, $SrS_2O_6 + 4H_2O$, $CaS_2O_6 + 4H_2O$, $KLiSO_4$; Benzil $C_{14}H_{10}O_2$, Maticostearopten $C_{10}H_{16}O$.

16. Rhomboëdrische Tetartoëdrie. C; L_3^*, l_3^*.

Rhomboëder 3. Ordnung $\rho\pi(ihkl)$, 1. Ordnung $\rho\pi(i0\bar{i}l)$ und 2. Ordnung $\rho\pi(i.i.2\bar{i}.l)$; hexagonale Prismen 3. Ordnung $\rho\pi(ihk0)$.

Beispiele: $CaMg(CO_3)_2$ (Dolomit); Titaneisenerz; H_2CuSiO_4, Zn_2SiO_4, Be_2SiO_4.

17. Ogdoëdrie. $\bar{L}_3$, $\bar{l}_3$. Hemimorphie von 15. oder 16.

Beispiel: $NaJO_4 + 3H_2O$.

III. Tetragonales System.

Krystallographisches Axensystem: Eine Hauptaxe (auf die sich der dritte Index bezieht), zwei auf ihr und auf einander senkrechte, unter einander gleiche Nebenaxen.

18. Holoëdrie. C; $2L_4$, $4L_2$, $4L_2'$; P_4, $2P_2$, $2P_2'$.

Ditetragonale Pyramiden (hkl), tetragonale Pyramiden 1. Ordnung (hhl) und 2. Ordnung (h0l); ditetragonale Prismen (hk0), tetragonales Prisma 1. Ordnung (110) und 2. Ordnung (100); Basis (001).

Beispiele: B, Sn; SnO_2, TiO_2 (Rutil und Anatas), $ZrSiO_4$; Hg_2Cl_2, HgJ_2, $Hg(CN)_2$; $MgPt(CN)_6 + 7H_2O$; $NiSO_4 + 6H_2O$; KH_2PO_4, $(NH_4)H_2PO_4$, $Pb_2Cl_2CO_3$; Vesuvian, Melilith, Gehlenit, Apophyllit.

19. Hemimorphe Hemiëdrie. $\bar{L}_4$, $\bar{l}_4$; 2P, 2P'.

Beispiel: Jodsuccinimid $C_4H_4O_2NJ$.

20. Trapezoëdrische Hemiëdrie. $2L_4$, $4L_2$, $4L_2'$.

Tetragonale Trapezoëder τ(hkl).

Beispiele: Guanidincarbonat, Strychninsulfat.

21. Pyramidale Hemiëdrie. C; L_4, l_4; P_4.

Tetragonale Pyramiden 3. Ordnung π(hkl) und Prismen 3. Ordnung π(hk0).

Beispiele: $CaWO_4$, $PbMoO_4$; Skapolith; Erythrit $C_4H_{10}O_4$.

[22. Hemimorphe Tetartoëdrie. $\bar{L}_4$, $\bar{l}_4$.]

23. Sphenoidische Hemiëdrie. $2L_2$, $4L_2'$; 2P.

Tetragonale Disphenoide $\varkappa$(hkl) und Sphenoide $\varkappa$(hhl).

Beispiele: $CuFeS_2$ (Kupferkies); CH_4N_2O (Harnstoff).

[24. Sphenoidische Tetartoëdrie. L_2^*, l_2^*.]

IV. Rhombisches System.

Krystallographisches Axensystem: Drei ungleiche auf einander senkrechte Axen.

25. Holoëdrie. C; $2L_2$, $2L_2'$, $2L_2''$; P_2, P_2', P_2''.

Rhombische Pyramiden (hkl); Prismen (hk0), (h0k) und (0hk); Flächenpaare (100), (010) (Pinakoide) und (001) (Basis).

Theils in dieser, theils in Gruppe 28, krystallisirt die grosse Mehrzahl der Mineralien und namentlich der künstlich dargestellten Substanzen. Einige Beispiele sind: S, J; $HgCl_2$, HgJ_2; FeS_2 (Markasit), Cu_2S, Sb_2S_3; TiO_2 (Brookit); $BaCO_3$, $CaCO_3$ (Aragonit), $SrCO_3$, $PbCO_3$; KNO_3, $AgNO_3$; $CaSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$; K_2SO_4; Mg_2SiO_4, Fe_2SiO_4; Topas, Andalusit; $MgSiO_3$.

26. Hemimorphie. $\bar{L}_2$, $\bar{l}_2$; P, P'.

Beispiele: $Zn_2(HO)_2SiO_3$, $Mg(NH_4)PO_4 + 6H_2O$; Resorcin $C_6H_6O_2$, Triphenylmethan $(C_6H_5)_3CH$.

27. Hemiëdrie. $2L_2$, $2L_2'$, $2L_2''$.

Rhombische Sphenoide $\varkappa$(hkl).

Beispiele: $MgSO_4 + 7H_2O$, $ZnSO_4 + 7H_2O$; $K(SbO)C_4H_4O_6$, $KHC_4H_4O_6$, $KNaC_4H_4O_6 + 4H_2O$, $NH_4NaC_4H_4O_6 + 4H_2O$, $C_3H_8O_3$, Asparagin, Mykose etc.

V. Monoklines System.

Krystallographisches Axensystem: Zwei schiefwinklige und eine auf deren Ebene senkrechte Axe (Orthoaxe, auf die sich der mittlere Index bezieht), alle drei ungleich.

28. Holoëdrie. C; L_2, l_2; P_2.

Prismen (hkl), (hk0), (0kl); Flächenpaare aus der Zone der Orthoaxe (h0l), speziell Orthopinakoid (100) und Basis (001); Klinopinakoid (010).

Beispiele äusserst zahlreich; u. A.: S (zwei Modifikationen), Se; AsS; As_2O_3, Sb_2O_3; $NaCl + 2H_2O$; $KClO_3$, $Na_2CO_3 + 10H_2O$, $BaCa(CO_3)_2$, $2CuCO_3 + H_2CuO_2$; $Na_2SO_4 + 10H_2O$, $CaSO_4 + 2H_2O$ (Gyps), $FeSO_4 + 7H_2O$, $MgK_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ und isomorphe, $Na_2Ca(SO_4)_2$; $PbCrO_4$, $(MnFe)WO_4$ (Wolframit); $Fe_4(PO_4)_2 + 8H_2O$; $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$; $CaSiO_3$ (Wollastonit), Augit, Hornblende, Euklas, Epidot, Orthit, Datolith, Orthoklas, Glimmer, Titanit, Heulandit, Harmotom etc. Die meisten organischen Verbindungen, z. B. $C_2H_2O_4 + 2H_2O$, $KHC_2O_4 + 2H_2O$, $C_7H_6O_3$, $C_6H_4O_2$, $C_{10}H_8$, $C_{14}H_{10}$.

29. Hemimorphie. $\bar{L}_2$, $\bar{l}_2$.

Beispiele: Weinsäure, Quercit, Rohrzucker, Milchzucker etc.

[30. Hemiëdrie. P̣.]

VI. Triklines System.

Krystallographisches Axensystem: Drei schiefwinklige und ungleiche Axen.

31. Holoëdrie. C.

Sämmtliche einfache Formen sind nur Flächenpaare.

Beispiele: $B(OH)_3$; $CuSO_4 + 5H_2O$, $K_2Cr_2O_7$, $CaS_2O_3 + 6H_2O$; $MnSiO_3$, Al_2SiO_5 (Disthen), Axinit, Mikroklin, Albit und Anorthit; Traubensäure $C_4H_6O_6 + 2H_2O$.

[32. Hemiëdrie. Kein Symmetrieelement.]

Man kann zu den 32 Gruppen auch ohne Voraussetzung des Gesetzes der rationalen Indices gelangen, indem man nur vom Begriff der Homogeneïtät ausgeht. Diese Betrachtungsweise wird in den Theorieen der Krystallstruktur[1]) durchgeführt, die auf der Molekularanschauung beruhen und demgemäss eine Anordnung der Moleküle eines Krystalles (bezw. der Schwerpunkte derselben) nach einem regelmässigen Punktsystem annehmen. Die sämmtlichen möglichen regelmässigen Punktsysteme können durch Ineinanderstellung von kongruenten parallelepipedischen Raumgittern, von denen es 14 verschiedene Arten gibt, erhalten werden und ordnen sich nach ihrer Symmetrie in die bekannten 32 Gruppen. Diese Theorie führt auch in anschaulicher Weise auf das Gesetz der rationalen Indices, insofern die Begrenzungsflächen eines Krystalles als Netzebenen des Punktsystemes anzusehen sind.

---

[1]) Frankenheim 1835, Bravais 1850, Camille Jordan 1868, Sohncke 1876, Fedorow 1890, Schoenflies 1891.

Zwillinge und Ausbildung der Krystalle. Wir haben uns nun noch mit den als Zwillinge bezw. Viellinge bezeichneten regelmässigen Verwachsungen von zwei bezw. mehr Krystallindividuen zu beschäftigen, welche oft zur Entstehung von Formen von scheinbar höherer Symmetrie, als sie der Krystallstruktur entspricht, Veranlassung geben. Diese Verwachsungen sind übrigens in der Regel schon äusserlich am Vorhandensein einspringender Winkel, welche bei einfachen Krystallindividuen nicht vorkommen können, oder an der abweichenden Beschaffenheit verschiedener Theile derselben Fläche zu erkennen.

Man unterscheidet Zwillinge mit parallelen und solche mit nicht parallelen Axensystemen. Die ersteren sind Verwachsungen zweier hemiëdrischer (bezw. tetartoëdrischer) Formen, die sich in derjenigen Stellung zu einander befinden, welche sich bei ihrer Ableitung aus einer und derselben holoëdrischen (bezw. hemiëdrischen) Form ergibt; sie werden daher auch Ergänzungszwillinge genannt. (Beispiele sind die Durchwachsungszwillinge zweier Pentagondodekaëder von Eisenkies, oder die Verwachsungen von rechten und linken Quarzkrystallen.) — Bei der zweiten, weitaus häufigsten Klasse von Zwillingen besteht die Gesetzmässigkeit darin, dass die beiden Krystallindividuen entweder zu einer ihrer möglichen Flächen oder zu einer ihrer möglichen Kanten symmetrisch liegen. Man bezeichnet bei den zu einer Ebene symmetrischen Zwillingen diese Ebene, bei den zu einer Geraden symmetrischen die zu dieser Geraden senkrechte Ebene als Zwillingsebene und die Normale der letzteren, welche bei zentrisch symmetrischen Krystallen eine Symmetrieaxe des Zwillings ist, als Zwillingsaxe. Die beiden Krystallindividuen können sich gegenseitig durchdringen (Durchkreuzungszwillinge) oder sich in einer Ebene berühren (Berührungszwillinge), welche aber keineswegs zugleich die Zwillingsebene zu sein braucht, wenngleich dies sehr oft der Fall ist.

Nicht selten findet wiederholte Zwillingsbildung nach parallelen Ebenen statt, wobei sich die (dann oft sehr dünn tafelförmigen) Individuen abwechselnd in paralleler Stellung befinden; so entstehen z. B. die Zwillingslamellen des Kalkspaths, Aragonits, und insbesondere der triklinen Feldspäthe (polysynthetische Zwillingsbildung). Zwillinge oder Viellinge können scheinbar Formen darbieten, welche einem Krystallsystem von höherer Symmetrie, wie das der Einzelindividuen ist, angehören; wichtige Beispiele sind die pseudohexagonalen Prismen bezw. Pyramiden des rhombischen Aragonits und Witherits, ferner die Krystalle von Chrysoberyll, Harmotom und Phillipsit. Man bezeichnet solche Bildungen als pseudosymmetrische oder mimetische.

Bemerkenswerth ist, dass Zwillingsbildung nicht nur bei der ursprünglichen Anlage der Krystalle, sondern auch sekundär durch äusseren Druck eintreten kann, wofür der Kalkspath ein ausgezeichnetes Beispiel darbietet. —

Die Ausbildung der Krystalle, d. h. die relative Grössenentwickelung der verschiedenen Krystallflächen, ist sehr variabel und oft unregelmässig (insofern gleichwerthige Flächen sehr verschiedene Ausdehnung erlangen: Verzerrungen), und die Umstände, von welchen dieselbe abhängt, sind noch wenig aufgeklärt. P. Curie (1885) und Andere haben versucht, als das Maassgebende eine gewisse „Oberflächenenergie“ (ähnlich derjenigen von Flüssigkeitsoberflächen) hinzustellen, welche für

ungleichwerthige Flächen desselben Krystalls verschieden wäre; allein, abgesehen etwa von dem Ergebniss, dass grössere Krystalle auf Kosten kleinerer, in derselben gesättigten Lösung befindlicher wachsen, hat diese Theorie noch kaum zu Resultaten geführt, die mit der Erfahrung im Einklange stehen. —

Physikalische Eigenschaften der Krystalle. Bei allen physikalischen Eigenschaften, welche durch Vectorgrössen bestimmt werden, zeigt sich in Krystallen eine Abhängigkeit von der Richtung, welche in den Elementargesetzen für die betreffenden Vorgänge durch eine Anzahl jedem Krystall eigenthümlicher Konstanten zum Ausdruck kommt. Wie schon erwähnt wurde, ist die Symmetrie, welche im Verhalten eines Krystalles gegenüber irgend einer physikalischen Einwirkung zu Tage tritt, stets entweder dieselbe oder eine höhere, wie diejenige seiner geometrischen Form, und die Eintheilung in Gruppen, welche man mit Rücksicht auf irgend eine physikalische Eigenschaft erhält, ist stets im Einklang mit der früher betrachteten Eintheilung nach der geometrischen Form. Wir wollen im Folgenden die physikalischen Eigenschaften hauptsächlich in Bezug auf ihre Symmetrieverhältnisse betrachten und auf die physikalischen Gesetze selbst dabei nur insoweit eingehen, als sie für die Bestimmung der krystallographischen Symmetrie von besonderer Wichtigkeit sind. Im Uebrigen muss auf die Lehrbücher der Physik verwiesen werden; insbesondere ist hier auch Th. Liebisch's „Physikalische Krystallographie" zu nennen. —

Es gibt zunächst eine Klasse von physikalischen Erscheinungen, deren Elementargesetze in allen Krystallen mit Hülfe eines Ellipsoids darstellbar sind, und für welche sich insbesondere alle regulären Krystalle wie isotrope Körper verhalten.

Hierher gehören die thermische Ausdehnung (und die Kompression durch allseitig gleichen Druck), die Strömung der Wärme und Elektrizität, die dielektrische und magnetische Polarisation, sowie endlich das thermoelektrische Verhalten.

Die Bedeutung der Ellipsoide in diesen Fällen ist im Wesentlichen folgende.

Bei der thermischen Ausdehnung geht irgend eine innerhalb des Krystalls gedachte Kugelfläche in ein Ellipsoid über, dessen Hauptaxen proportional sind $1 + \lambda_1 t$, $1 + \lambda_2 t$, $1 + \lambda_3 t$, wo λ_1, λ_2, λ_3 die Hauptausdehnungskoeffizienten sind und t die Temperaturveränderung bezeichnet. Ist dieses „Dilatationsellipsoid" (für das Temperaturintervall t) gegeben, so kann man die Dimensions- und Winkeländerungen des Krystalls berechnen.

Bei den Strömungsvorgängen sind im Falle, dass sich in einem Punkte des (unbegrenzt gedachten) Krystalls eine Wärme- oder Elektrizitätsquelle befindet, die Flächen gleicher Temperatur bezw. gleichen Potentials ähnliche und ähnlich gelegene Ellipsoide, deren Hauptaxen proportional den Quadratwurzeln der Hauptleitungsfähigkeiten sind.

Endlich lässt sich die Beziehung zwischen der Intensität und Richtung der dielektrischen bezw. magnetischen Polarisation eines Krystalls in einem homogenen Felde einerseits und der Richtung der Kraftlinien andererseits mit Hülfe eines Ellipsoids darstellen, dessen halbe Hauptaxen die Quadratwurzeln aus den reziproken Hauptmagnetisirungs-

koeffizienten bezw. den Hauptdielektrizitätskonstanten sind. — Entsprechend dient bei den thermoelektrischen Erscheinungen ein Ellipsoid zur Darstellung des Zusammenhanges zwischen thermoelektrischer Kraft und Richtung des stärksten Temperaturgefälles. —

Da zur Festlegung der Richtungen und Längen der Hauptaxen eines ungleichaxigen Ellipsoids sechs Bestimmungsstücke nothwendig sind, so hängen die Vorgänge dieser Klasse im allgemeinsten Falle von je sechs physikalischen Konstanten ab, deren Werthe jedoch mit der Temperatur (und dem Druck) variiren können. Es ergibt sich demgemäss in Bezug auf jede der genannten physikalischen Eigenschaften eine Eintheilung der Krystalle in die folgenden fünf Gruppen:

I. Reguläres System: Das Ellipsoid ist eine Kugel, also ist kein Unterschied vom Verhalten amorpher Körper vorhanden. **1** Konstante.

II. Hexagonales und tetragonales System: Das Ellipsoid ist ein Rotationsellipsoid, welches die krystallographische Hauptaxe zur Umdrehungsaxe hat. Unbestimmt sind nur die Längen der letzteren und des Aequatorialhalbmessers, daher **2** Konstanten. Je nachdem das Rotationsellipsoid abgeplattet oder verlängert ist, kann man in Bezug auf jede physikalische Eigenschaft zwei Unterabtheilungen in dieser Klasse unterscheiden.

III. Rhombisches System: Das Ellipsoid besitzt drei ungleiche Axen von festen Richtungen (nämlich denjenigen der krystallographischen Axen), aber variabelen Längen. **3** Konstanten.

IV. Monoklines System: Eine Axe des ungleichaxigen Ellipsoids fällt in die Orthoaxe; die beiden andern sind auch der Richtung nach veränderlich. **4** Konstanten.

V. Triklines System: Alle drei Axen des Ellipsoids haben veränderliche Richtung und Grösse. **6** Konstanten. —

In Bezug auf die hier betrachteten Eigenschaften sind die Krystalle der Gruppe I isotrop und besitzen diejenigen der Gruppe II eine Axe der Isotropie, die der Gruppen III, IV, V keine Axe der Isotropie.

Optische Eigenschaften der Krystalle. Eine etwas grössere Mannigfaltigkeit der Symmetrieverhältnisse tritt schon bei den optischen Eigenschaften der Krystalle hervor. Zwar lässt sich das optische Verhalten der grossen Mehrzahl der durchsichtigen Krystalle ebenfalls mit Hülfe eines Ellipsoids erläutern, wie wir unten sehen werden; allein es kommen zwei Gruppen durchsichtiger Krystalle (die optisch aktiven) hinzu, wo dies nicht mehr zutrifft, und bei absorbirenden Krystallen liegen die Verhältnisse überhaupt komplizirter. Die letzteren müssen wir hier bei Seite lassen und in Betreff derselben auf die Darstellung von P. Drude[1]) verweisen; nur sei bemerkt, dass ein absorbirender Krystall stets doppelt so viele optische Konstanten besitzt, wie ein durchsichtiger von gleicher Symmetrie.

Die Eintheilung der Krystalle nach ihrem optischen Verhalten gestaltet sich dann folgendermaassen:

---

[1]) Wied. Ann. **40.** 665. 1890.

A. Optisch isotrope Krystalle.

I. Einfach brechende: Reguläres System. — Die Strahlenfläche ist eine Kugel. **1** Konstante.

(Sehr häufig zeigen die regulären Krystalle dennoch schwache, inhomogene Doppelbrechung: sogen. optische Anomalieen, deren jedenfalls sekundäre Ursachen noch nicht genügend aufgeklärt sind.)

II. Mit Drehungsvermögen. Hierher gehört ein Theil der Krystalle der Gruppe 5 des regulären Systems. — Die Strahlenfläche besteht aus zwei konzentrischen Kugeln. **2** Konstanten.

B. Optisch anisotrope Krystalle mit einer Axe der Isotropie.

III. Optisch einaxige ohne Drehungsvermögen: Hexagonales und tetragonales System. — Die Strahlenfläche (Huyghens'sche Wellenfläche) besteht aus einem Rotationsellipsoid, dessen Rotationsaxe in die krystallographische Hauptaxe fällt, und einer Kugel, die ersteres in den Polen berührt. (Die optisch einaxigen Krystalle werden in positive und negative eingetheilt, je nachdem das Rotationsellipsoid verlängert oder abgeplattet ist.) **2** Konstanten.

IV. Optisch einaxige mit Drehungsvermögen: Gruppen 15, 17, 20. — Die Strahlenfläche besteht aus zwei getrennten, von einem Ellipsoid bezw. einer Kugel wenig verschiedenen Rotationsflächen. **3** Konstanten.

C. Optisch anisotrope Krystalle ohne Axe der Isotropie.

Die Strahlenfläche (Fresnel'sche Wellenfläche) ist bei allen eine Oberfläche vierten Grades mit drei auf einander senkrechten zweizähligen Symmetrieaxen, welche zwei Paare von ausgezeichneten, sie in Kreisen berührenden Tangentialebenen besitzt, deren Normalen die optischen Axen sind. Unterschiede treten hier erst auf, wenn man auf die krystallographische Orientirung der optischen Symmetrieaxen und auf deren Abhängigkeit von der Temperatur und der Wellenlänge des Lichtes Rücksicht nimmt; man erhält dann folgende drei Klassen:

V. Optisch zweiaxige Krystalle des rhombischen Systems mit festen (in die krystallographischen Axen fallenden) Richtungen der optischen Symmetrieaxen, also **3** optischen Konstanten.

VI. Optisch zweiaxige Krystalle des monoklinen Systems, bei denen nur eine optische Symmetrieaxe unveränderliche, nämlich der Orthoaxe parallele Richtung besitzt; mit **4** Konstanten.

VII. Optisch zweiaxige Krystalle des triklinen Systems, bei denen alle drei optischen Symmetrieaxen variabele Lage haben; mit **6** Konstanten.

Die Gesetze der Doppelbrechung in den nicht aktiven anisotropen Krystallen, also denjenigen der Kategorieen III, V, VI, VII, lassen sich nun mit Hülfe des sogen. Indexellipsoids, dessen Halbaxen in die Richtungen der optischen Symmetrieaxen fallen und der Grösse nach die drei (bezw. zwei) Hauptbrechungsindices darstellen, in folgender Weise einfach entwickeln.

Man findet die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten und Polarisationsrichtungen derjenigen ebenen Wellen, die sich in einer gegebenen Rich-

tung fortpflanzen, indem man durch den Mittelpunkt des Indexellipsoids eine Ebene senkrecht zu dieser Richtung legt und die Hauptaxen der erhaltenen Schnittellipse bestimmt; diese Hauptaxen sind die gesuchten Polarisationsrichtungen, und ihre reziproken Werthe die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten, bezogen auf diejenige in Luft als Einheit, wobei jedoch zu beachten ist, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit jeder Welle durch diejenige Ellipsenaxe bestimmt ist, welche auf der Polarisationsebene senkrecht steht. Die beiden Richtungen, für welche die Schnittellipse ein Kreis ist, also die Polarisationsrichtung unbestimmt und die beiden Wellengeschwindigkeiten einander gleich werden, sind die optischen Axen. Auf der erwähnten Konstruktion beruht die Ableitung der mannigfachen Erscheinungen der Doppelbrechung, auf welche hier nicht eingegangen werden kann, und welche man z. B. in Liebisch's „Physikalischer Krystallographie“ ausführlich dargestellt findet.

Bei den zur Kategorie IV gehörigen Krystallen superponirt sich die optische Aktivität der gewöhnlichen Doppelbrechung; dies hat zur Folge, dass in der Richtung der Axe der Isotropie zirkulare, in allen gegen dieselbe geneigten Richtungen aber elliptische Polarisation stattfindet. Eine analoge Superposition von optischer Aktivität und gewöhnlicher Doppelbrechung könnte auch bei denjenigen optisch zweiaxigen Substanzen, welche „in sich gewendete“ Krystallformen besitzen, auftreten, ist aber bisher noch nicht nachgewiesen worden, vielleicht weil das Drehungsvermögen in allen Richtungen, die nicht sehr kleine Winkel mit den optischen Axen bilden, durch die Doppelbrechung zu sehr verdeckt wird. Theoretisch ist optische Aktivität in allen Gruppen möglich, welche weder ein Zentrum der Symmetrie, noch eine Symmetrieebene besitzen, also ausser in den schon genannten auch in den Gruppen 3, 8, 10, 22, 24, 27, 29, 32. Die Erfahrung lehrt jedoch, dass „in sich gewendete“ Krystallform nicht umgekehrt nothwendig mit optischem Drehungsvermögen verbunden ist, wofür die regulär tetartoëdrischen Nitrate von Pb, Ba, Sr Beispiele darbieten. Bemerkenswerth ist es, dass diejenigen (organischen) Körper, welche in Lösung optisch aktiv sind, stets in gewendeten Formen krystallisiren (Pasteur 1848), dass aber die Krystalle mit Drehungsvermögen (z. B. $NaClO_3$, $NaBrO_3$) meistens inaktive Lösungen liefern. (Optische Aktivität sowohl im krystallisirten als im gelösten Zustande zeigt das Strychninsulfat.) —

Physikalische Eigenschaften von niederer Symmetrie. Die wichtigste von denjenigen physikalischen Eigenschaften, durch welche sich auch alle regulären Krystalle von amorphen Körpern unterscheiden, ist die Elastizität. Nach der Elastizitätstheorie ist die potentielle Energie der Volumeinheit eines homogen deformirten Krystalls eine quadratische Funktion der (von Kirchhoff so genannten) Deformationsgrössen; die in derselben auftretenden Koeffizienten sind die sogen. Elastizitätskonstanten des Krystalls (vorausgesetzt, dass man die krystallographischen Axen zu Koordinatenaxen gewählt hat). Nach der Symmetrie des elastischen Verhaltens sind, wie zuerst Minnigerode[1]) gezeigt hat, 9 Klassen von Krystallen zu unterscheiden, nämlich folgende:

---

[1]) Minnigerode, Gött. Nachr. 1884.

a) Reguläres System, Gruppen 1—5, mit **3** Elastizitätskonstanten.
b) Hexagonales System, Gruppen 6—12; **5** Konstanten.
c) Hexagonales Sxstem, Gruppen 13—15; **6** Konstanten.
d) Hexagonales System, Gruppen 16 und 17; **7** Konstanten.
e) Tetragonales System, Gruppen 18, 19, 20, 23; **6** Konstanten.
f) Tetragonales System, Gruppen 21, 22, 24; **7** Konstanten.
g) Rhombisches System, Gruppen 25—27; **9** Konstanten.
h) Monoklines System, Gruppen 28—30; **13** Konstanten.
i) Triklines System, Gruppen 31, 32; **21** Konstanten.

Dass nicht mehr verschiedene Gruppen auftreten, hat seinen Grund darin, dass sowohl die elastischen Drucke, als die Deformationsgrössen zentrisch symmetrische Grössen sind. — Besonders anschaulich kommt die elastische Symmetrie zum Ausdruck in der Abhängigkeit des Dehnungskoeffizienten (d. h. der durch den Zug 1 in der Richtung des Zuges bewirkten Dilatation) von der Richtung; diese Abhängigkeit wird durch eine geschlossene Oberfläche dargestellt, welche dieselbe Symmetrie wie das elastische Potential besitzt. Aehnlich lässt sich der Torsionskoeffizient eines Kreiscylinders als Funktion der krystallographischen Orientirung der Cylinderaxe darstellen. (Man vergleiche die zahlreichen Arbeiten von W. Voigt, über welche in Liebisch's Phys. Kryst., Kap. IX, eine Uebersicht gegeben ist.) Besonders verdient hervorgehoben zu werden, dass dei den oben unter b) angeführten Gruppen des hexagonalen Systems alle gegen die Hauptaxe gleich geneigten Richtungen elastisch gleichwerthig sind, während dies für die übrigen Gruppen des hexagonalen Systems und für jene des tetragonalen nicht gilt. Ferner sind die sehr grossen Verschiedenheiten der Dehnungs- bezw. Torsionskoeffizienten für verschiedene Richtungen bemerkenswerth, welche die Beobachtungen z. B. für Kalkspath, Dolomit, Turmalin, Baryt ergeben haben.

Die Kohäsionseigenschaften, wie Spaltbarkeit und Härte, in welchen sich die regulären Krystalle ebenfalls anisotrop erweisen, sind einer theoretischen Behandlung noch nicht zugänglich.

Ein physikalischer Vorgang, welcher an sich nicht zentrisch symmetrisch ist und daher zu einer ganz anderen Eintheilung der Krystalle führt, ist die Elektrizitätserregung durch elastische oder thermische Deformationen (Piëzo- und Pyroelektrizität). Sofern man sich auf homogene Deformationen beschränkt, können diese Erscheinungen nur an Krystallen ohne Zentrum der Symmetrie vorkommen. Insbesondere ist die pyroelektrische Erregbarkeit durch gleichförmige Erwärmung oder Abkühlung (abgesehen von den in der Natur nicht vorkommenden Gruppen 30 und 32) denjenigen Gruppen (7, 10, 14, 17, 19, 22, 27, 29) eigen, welche eine ausgezeichnete polare Symmetrieaxe besitzen, und bietet daher ein gutes Erkennungszeichen dieser Gruppen, neben der geometrischen Form und den Aetzfiguren. Ausgezeichnete Beispiele für diesen Fall sind Turmalin, Kieselzinkerz, Struvit, Rohrzucker, Weinsäure, während z. B. Quarz, bei welchem die drei Nebenaxen, und Boracit, bei dem die vier dreizähligen Axen polar sind, nur durch ungleichförmige Erwärmung oder Abkühlung elektrische Ladungen (abwechselnd + und — an den Enden der polaren Axen) annehmen können.

Bestimmung der krystallographischen Symmetrie. Hat man durchsichtige Krystalle zu untersuchen, so wird man zweckmässig mit einer optischen Prüfung beginnen. Man wird sich zunächst mittelst eines Polarisationsapparates für paralleles Licht oder eines mit polarisirendem und analysirendem Nikol versehenen Mikroskopes überzeugen, ob der Krystall optisch isotrop (einfach brechend oder zirkular polarisirend) oder doppelbrechend ist, und im letzteren Falle, wie die Auslöschungsrichtungen (das sind die Richtungen, welche den Polarisationsebenen der gekreuzten Nikols parallel sein müssen, damit der Krystall dunkel erscheint, also die Polarisationsrichtungen der in der Beobachtungsrichtung hindurchgehenden Wellen) gegen die Begrenzungen der Krystallflächen orientirt sind. Ferner wird man eine Untersuchung im konvergenten polarisirten Lichte (mit dem Nörremberg'schen Apparat oder, bei kleinen Objekten, einem zur Beobachtung im konvergenten Lichte eingerichteten Mikroskop) vornehmen, indem man das Licht entweder durch geeignete parallele Flächen des Krystalls oder durch ein durch Anschleifen, eventuell Spalten, hergestelltes Flächenpaar fallen lässt; häufig wird es auch vortheilhaft sein und das Schleifen ersparen, wenn man den Krystall mit einer Flüssigkeit von annähernd gleichem Brechungskoeffizienten umgibt. An den nachstehend zu erwähnenden charakteristischen Interferenzerscheinungen, die man zunächst im homogenen Lichte beobachtet, wird man erkennen, ob der Krystall optisch einaxig oder zweiaxig ist und wie in letzterem Falle die optischen Axen liegen. Bei einaxigen Krystallen erblickt man zwischen gekreuzten Nikols in Platten senkrecht zur optischen Axe konzentrische helle und dunkle Kreise, durchschnitten von zwei zu einander senkrechten dunklen Durchmessern, in Platten parallel zur Axe dagegen gleichseitige Hyperbeln; irgendwie anders orientirte Platten zeigen je nach ihrer Neigung zur Axe exzentrisch liegende Systeme von Ellipsen oder Hyperbeln. Bei optisch zweiaxigen Krystallen sieht man in Platten senkrecht zur ersten Mittellinie, d. h. der Halbirungslinie des spitzen Winkels zwischen den optischen Axen, falls der Axenwinkel nicht zu gross ist, ein System von Lemniscaten, welches von zwei zu einander senkrechten dunklen Geraden oder zwei dunklen gleichseitigen Hyperbelästen durchschnitten wird, je nachdem die Axenebene mit einem der Nikolhauptschnitte zusammenfällt (Normalstellung) oder 45^0 bildet (Diagonalstellung). In Platten senkrecht zur zweiten Mittellinie (Halbirungslinie des stumpfen Axenwinkels) oder parallel zur Ebene der optischen Axen treten Systeme konzentrischer Hyperbeln auf, welche im letzteren Falle genau gleichseitig sind, im ersteren nicht. Endlich ist noch zu bemerken, dass das Interferenzbild in Platten senkrecht zu einer optischen Axe eines zweiaxigen Krystalls aus nahezu kreisförmigen Kurven besteht, welche von einem dunklen Streifen durchschnitten werden. Im weissen Licht sind nur in hinreichend dünnen Platten oder solchen, die nicht viel von der zu einer optischen Axe senkrechten Lage abweichen, Interferenzkurven sichtbar; die Symmetrie der Farbenvertheilung, welche man dann bei der Normal- bezw. Diagonalstellung der Platte beobachtet, und welche von der Lage der Mittellinien für die einzelnen Farben abhängt, gestattet zu entscheiden, ob das Krystallsystem rhombisch, monoklin oder triklin ist. (Man unterscheidet bei monoklinen Krystallen drei Arten der „Dispersion der optischen Symmetrieaxen": 1. geneigte Dispersion, wenn

die optischen Axen in der Symmetrieebene liegen, 2. horizontale und 3. gekreuzte Dispersion, wenn die Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene und die erste bezw. zweite Mittellinie parallel der letzteren liegt.)

Nachdem man durch diese optischen Erscheinungen entweder schon Gewissheit, oder doch einen gewissen Anhalt in Betreff der Symmetrie des zu bestimmenden Krystalls gewonnen hat, — was namentlich bei komplizirten Kombinationen mit unregelmässiger Flächenausbildung von grossem Nutzen sein kann, — wird man zur Winkelmessung mittelst des Reflexionsgoniometers übergehen, zuvor jedoch zur Orientirung eine perspektivische, die Entwickelung der einzelnen Flächen möglichst wiedergebende Skizze, in welcher man die einzelnen Flächen irgendwie mit Buchstaben bezeichnet, entwerfen.

Die Gesammtheit der Winkelmessungen wird nun über die Symmetrie der geometrischen Form näheren Aufschluss geben (insofern gleiche Winkel zwischen gleichwerthigen Flächen liegen), ferner aber zur Bestimmung der Axenelemente (geometrischen Konstanten) des Krystalls dienen. Die Wahl der Fundamentalflächen ist nur bei monoklinen und triklinen Krystallen noch willkürlich (bei ersteren diejenige von 100 und 001, bei letzteren auch die von 010), dagegen kann man einer vierten beobachteten Fläche, die mit keinen zwei der ersteren in einer Zone liegt, beliebige Indices, z. B. 111, ertheilen und dementsprechend aus ihren (direkt oder indirekt ermittelten) Neigungen zu den Fundamentalflächen die Axeneinheiten a : b : c berechnen. (Die Winkel zwischen den Axen sind bereits durch die Festlegung der Fundamentalflächen bekannt.) Für die übrigen Krystallflächen braucht man zur Bestimmung ihrer Indices höchstens je zwei Winkelmessungen (aus verschiedenen Zonen), man pflegt aber womöglich deren mehr auszuführen, um eine Kontrolle für die berechneten Axenelemente und Indices zu erhalten.

Wenn die Flächenentwickelung des Krystalls Zweifel bestehen lässt, welcher Gruppe des Krystallsystems letzterer angehört, so wird die Untersuchung auf Aetzfiguren, pyroelektrisches Verhalten etc. zu richten sein. Endlich wird man nach Ermittelung der Symmetrie und der geometrischen Konstanten noch weitere charakteristische physikalische Eigenschaften untersuchen; vor allem ist der (positive oder negative) Charakter und die Stärke der Doppelbrechung und bei optisch zweiaxigen Krystallen der Winkel zwischen den optischen Axen, sowie bei monoklinen und triklinen die Orientirung der optischen Symmetrieaxen für verschiedene Farben zu bestimmen; womöglich wird man auch die Hauptbrechungsindices selbst nach der Methode der Totalreflexion oder der Prismenmethode messen und eventuell die Absorptionserscheinungen (den Pleochroismus) untersuchen.

Polymorphie und Isomorphie. Wenngleich im allgemeinen jeder Substanz eine bestimmte, für sie charakteristische krystallographische Symmetrie und Krystallform zukommt, so gibt es doch auch einerseits viele Fälle, wo eine Substanz verschiedene Krystallformen, und andererseits solche, wo verschiedene Substanzen gleiche Krystallform besitzen. Das Auftreten einer und derselben Substanz (nicht nur bei gleicher chemischer Zusammensetzung, sondern auch bei gleicher Konstitution) in zwei oder mehr verschiedenen Krystallformen, d. h. mit ver-

schiedener Symmetrie oder doch verschiedenen Axenelementen, nennt man Dimorphie bezw. Polymorphie. Zuerst wurde diese Erscheinung von E. Mitscherlich an dem Salz $NaH_2PO_4 + H_2O$ (1821) und am Schwefel (1823) nachgewiesen. Die verschiedenartigen Krystalle einer polymorphen Substanz sind als verschiedene Modifikationen, ganz analog den verschiedenen Aggregatzuständen, aufzufassen (man bezeichnet sie daher auch wohl als physikalisch isomer im Gegensatz zu chemisch isomeren Substanzen).

In der That findet in vielen Fällen bei einer bestimmten (vom Druck abhängigen) Temperatur der Uebergang von der einen in die andere Modifikation unter Wärmeentwickelung bezw. -Bindung statt, gerade wie bei Aggregatzustandsänderungen. Wenn trotzdem die verschiedenen polymorphen Modifikationen häufig innerhalb weiter Grenzen der Temperatur und des Druckes zugleich bestehen können (wie Calcit und Aragonit) oder überhaupt noch nicht in einander umgewandelt werden konnten (wie Diamant und Graphit), so beruht dies wohl nur auf der grossen Trägheit derartiger Umwandlungen fester Modifikationen, bezw. in letzter Instanz auf deren äusserst geringer Dampftension; in vielen Fällen (z. B. beim monoklinen Schwefel) kann die Umwandlung durch Berührung mit der anderen Modifikation eingeleitet werden. Nach dieser Auffassung würde sich also, wenn zwei Modifikationen neben einander bestehen, die eine in einem der Ueberschmelzung analogen Zustande befinden.

Einige wichtige Beispiele polymorpher Körper sind folgende. (Wegen der Gruppen, welchen die einzelnen Modifikationen angehören, vergl. unsere frühere Aufzählung bei der Uebersicht der 32 Gruppen.)

C, S, Se, Sn; Cu_2S, ZnS, HgS, FeS_2; As_2O_3, Sb_2O_3, SiO_2 (Quarz und Tridymit), TiO_2; AgJ, HgJ_2, JCl; $CaCO_3$, KNO_3, $NaClO_3$, $KClO_3$, NH_4NO_3; K_2SO_4, $NiSO_4 + 6H_2O$, $MgSO_4 + 7H_2O$, $FeSO_4 + 7H_2O$, $NaH_2PO_4 + H_2O$, Boracit; Al_2SiO_5 (Andalusit, Disthen und Sillimanit), Humitgruppe, Zoisit und Epidot, Leucit, Kalifeldspath; ferner viele organische Verbindungen, wie Chlor-m-dinitrobenzol, Chlor-o-dinitrobenzol, Benzophenon, β-Dibrompropionsäure, Monochloressigsäure, Mononitrotetrabrombenzol, Benzoïn, Kohlenstofftrichlorid, Hydrochinon, Malonamid, m-Nitroparaacettoluid.

Die Erscheinung, dass mehrere chemisch verschiedene Substanzen mit denselben Symmetrieeigenschaften und nahezu gleichen geometrischen Konstanten krystallisiren, wird als Isomorphie bezeichnet, sofern die betreffenden Substanzen auch die Fähigkeit besitzen, in beliebigen Mengenverhältnissen (wenigstens innerhalb gewisser Grenzen) mit einander gemischt zu krystallisiren. Charakteristisch für isomorphe Substanzen ist auch, dass Krystalle der einen in übersättigten Lösungen der andern weiterwachsen. Diese Eigenthümlichkeit, sowie die Bildung von Mischkrystallen, ist z. B. allein entscheidend für die Isomorphie von Körpern (wie den Alaunen), die in einer und derselben Gruppe des regulären Systems krystallisiren, weil hier die geometrischen Konstanten von vornherein übereinstimmen. Es ist bisweilen nicht genügend beachtet worden, dass im Falle der Isomorphie nicht nur die Krystallform sehr ähnlich, sondern vor allem die Symmetrie identisch sein muss; aus diesem Grunde sind z. B. Kalkspath und Dolomit oder KCl und NaCl nicht als isomorph anzusehen.

Auch die physikalischen Eigenschaften isomorpher Krystalle zeigen häufig einige Aehnlichkeit, und jedenfalls findet in der Reihe der Mischkrystalle ein stetiger Uebergang zwischen den physikalischen Eigenschaften der Endglieder (also der reinen Substanzen) statt, was insbesondere bezüglich des spezifischen Gewichtes, des Schmelzpunktes und der optischen Eigenschaften nachgewiesen ist. Damit ist aber noch nicht gesagt, dass die physikalischen Eigenschaften streng additiv sind; im Gegentheil spricht manches gegen eine so einfache Gesetzmässigkeit, z. B. die unregelmässigen geringen Aenderungen der Flächenwinkel, welche in den isomorphen Reihen oft vorkommen. — Erfahrungsmässig kommt wahre Isomorphie nur bei Körpern von analoger chemischer Zusammensetzung vor; die Feststellung derselben kann daher unter Umständen für die Beurtheilung der chemischen Konstitution bezw. der Molekulargrösse isomorpher Verbindungen sowie für die Ermittelung des Atomgewichtes isomorpher Elemente von Wichtigkeit sein. (Siehe den späteren Abschnitt über „Bestimmung des Atomgewichtes" S. 116.)

Entdeckt wurde die Isomorphie von E. Mitscherlich (1819) an den vier tetragonal krystallisirenden Salzen H_2KPO_4, H_2KAsO_4, $H_2(NH_4)PO_4$, $H_2(NH_4)AsO_4$, ausserdem am Korund und Eisenglanz. Einige der bekanntesten Reihen isomorpher Körper sind: $CaCO_3$, $MgCO_3$, $FeCO_3$, (rhomboëdrisch); $CaCO_3$ als Aragonit, $BaCO_3$, $SrCO_3$, $PbCO_3$ (rhombisch); $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$ (desgl.); $MgSO_4 + 7H_2O$, $ZnSO_4 + 7H_2O$, $NiSO_4 + 7H_2O$ (rhombisch hemiëdrisch). Eine ausführliche Zusammenstellung hat H. Topsoë[1]) geliefert.

Die Fähigkeit der isomorphen Körper, Mischkrystalle zu bilden, ist oft nur eine beschränkte, d. h. es kommen dann nur solche Mischungen vor, in denen entweder die eine oder die andere der beiden Substanzen bedeutend überwiegt. In solchen Fällen sind die Verhältnisse aber häufig insofern komplizirter, als versteckte Isodimorphie vorliegt. Man versteht unter Isodimorphie die Erscheinung, dass zwei verschiedene Substanzen in je zwei krystallisirten Modifikationen vorkommen, die paarweise isomorph sind. (Beispielsweise As_2O_3 und Sb_2O_3.) Es kommt nun vor, dass jede Substanz für sich allein nur in einer Modifikation auftritt und diese beiden Modifikationen verschieden sind, dass aber jede Substanz, wenn sie der andern in geringer Menge beigemischt ist, deren Krystallform mit annimmt. Sind dann die beiden in Betracht kommenden Krystallformen so ähnlich, dass man sie auf den ersten Blick für isomorph halten könnte, so liegt der oben erwähnte Fall vor. Beispiele für ein derartiges Verhalten sind von Retgers[2]) beschrieben worden, welcher auch gezeigt hat, dass in der Lücke, welche derartige Mischungsreihen aufweisen, bisweilen noch isolirt eine Verbindung der beiden Endglieder steht, die anders als jedes der letzteren krystallisirt. Eine solche Stellung nimmt z. B. der rhomboëdrisch tetartoëdrische Dolomit $MgCa(CO_3)_2$ in der rhomboëdrischen Kalkspath-Magnesitreihe ein.

Schliesslich sei noch der als Morphotropie bezeichneten Erscheinung gedacht. Man versteht darunter die Aenderung, welche die Krystallelemente oder auch die Symmetrie eines krystallisirten Körpers durch Substitution einzelner Atome oder Atomgruppen erleiden.

---

[1]) Tidsskrift f. Fysik og Chemi. **8.** 5. 193. 321 (1869) und **9.** 225 (1870).
[2]) Z. B. O. **5.** 436 und **6.** 193 (1890).

Indessen hat man für diesen Einfluss, der namentlich an organischen Verbindungen studirt wurde, noch keine allgemeinen Gesetze gefunden, es sei denn die Regel, dass die Krystallform durch die Substitution eines Atoms eine um so geringfügigere Aenderung erleidet, je komplizirter das Molekül der Verbindung ist.

Kinetische Theorie des festen Aggregatzustandes. Die Versuche, in die Konstitution der festen Körper mittelst molekulartheoretischer Betrachtungen einzudringen, befinden sich noch in den ersten Anfängen. Die Annahme, wonach die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung der absoluten Temperatur proportional und von der Natur des Moleküls unabhängig sein soll, wird sich möglicherweise wie bei den Gasen und Flüssigkeiten auch hier durchführen lassen; nur liegt die Vermuthung nahe, dass die Wärmebewegung der Moleküle fester Körper in einer Schwingung um eine bestimmte Gleichgewichtslage besteht, in welcher sie durch die Kohäsionskräfte festgehalten werden, und dass nicht jedes einzelne Molekül, wie bei den Gasen und Flüssigkeiten, seinen Ort fortwährend wechseln kann. Auf diesem Wege werden in der That die Eigenthümlichkeiten des festen Aggregatzustandes verständlich.

Zugeführte Wärme wird hiernach in dreierlei Weise wirksam sein: 1. sie wird die lebendige Kraft der Moleküle und der Atome im Moleküle erhöhen; 2. sie wird Arbeit gegen die Kohäsionskräfte leisten; 3. sie wird Arbeit gegen den äusseren Druck leisten; wegen der geringen Volumänderung der starren Körper beim Erwärmen wird allerdings der dritte Antheil gänzlich zu vernachlässigen sein. Ueber Versuche, auf Grund der obigen Annahme und noch anderer Voraussetzungen weiter vorzudringen, kann hier Näheres nicht berichtet werden[1].

IV. Kapitel.

Die physikalischen Gemische (Theorie der Lösungen).

Allgemeines. Während wir uns in dem vorhergehenden Kapitel hauptsächlich mit dem Verhalten chemisch einheitlicher Substanzen beschäftigten, sollen im Folgenden die wichtigsten Eigenschaften physikalischer Gemische besprochen werden. Unter einem physikalischen Gemisch wollen wir einen in jedem Punkte physikalisch wie chemisch homogenen Komplex verschiedener Stoffe verstehen. Je nach dem Aggregatzustande desselben werden wir gasförmige, flüssige und feste Gemische zu unterscheiden haben; im speziellen Falle nennen wir sie Gasgemische, Lösungen, isomorphe Gemenge, Legirungen u. dergl.

Die physikalischen Gemische dürfen also nicht mit den grob mechanischen Gemengen fester oder flüssiger Körper (Pulver, Emulsionen u. dergl.) verwechselt werden, deren einzelne Bestandtheile sich ohne in Betracht kommende Arbeitsleistung (Auslesen unter dem Mikroskop, Sonderung durch die Schwere, Ausschlämmen u. s. w.) von ein-

[1]) Vergl. Boltzmann, A. W. **63.** II. 732 (1871); Mousson, Physik. **2.** 120 (1880); Guldberg, O. **1.** 231 (1887).

ander trennen lassen; sie sind vielmehr durch gegenseitige molekulare Durchdringung der verschiedenen Stoffe, aus welchen sie gebildet sind, entstanden und die Trennung der Komponenten von einander ist dementsprechend meistens mit einem sehr bedeutenden Arbeitsaufwande verknüpft, dessen Kenntniss übrigens von der allergrössten Wichtigkeit ist. Von den chemisch einheitlichen Stoffen unterscheiden sich die physikalischen Gemische im Sinne der Molekularhypothese dadurch, dass jene aus gleichartigen, diese aus verschiedenartigen Molekülen bestehen.

Nur die Gase besitzen sämmtlich die Eigenschaft der unbeschränkten Mischbarkeit; das Lösungsvermögen verschiedener Flüssigkeiten gegen einander sowie einer Flüssigkeit gegen feste Stoffe ist meistens ein beschränktes und noch viel seltener besitzen die krystallisirten Substanzen die Fähigkeit, in allen Verhältnissen Mischkrystalle zu bilden.

Gasgemische. Am einfachsten liegen, wie zu erwarten, die Verhältnisse bei den durch gegenseitige Durchdringung (Diffusion) verschiedener Gase entstandenen Gemischen. In dem Falle, dass keine chemische Einwirkung mit der Vermengung verbunden ist, bleiben die Eigenschaften der einzelnen Gase im Gemische unverändert, d. h. jedes Gas verhält sich für sich so, als ob die andern gar nicht zugegen wären; der auf die Gefässwände ausgeübte Druck, die Fähigkeit, Licht zu absorbiren und zu brechen, das Lösungsvermögen in einem beliebigen Lösungsmittel u. s. w., alle diese Eigenschaften erfahren durch die Vermischung keine Aenderung.

Auch die Arbeit, welche bei der Diffusion zweier Gase in einander in maximo zu gewinnen ist, oder bei der Trennung aufgewendet werden muss, ist der Berechnung zugänglich; dass bei der Diffusion zweier Gase Arbeit gewonnen werden kann, ist schon daraus zu schliessen, dass sie einen Vorgang darstellt, der von selbst vor sich geht, indem zwei in Berührung befindliche Gase ohne äussere Beihülfe sich gegenseitig mischen, und aus allen von selbst sich abspielenden Vorgängen kann äussere Arbeit gewonnen werden. Um die in maximo zu gewinnende Arbeit zu finden, müssen wir die Vermischung in umkehrbarer Weise erfolgen lassen. Es kann dies auf mannigfachen Wegen geschehen, die sämmtlich zu dem einleuchtenden Resultate führen, dass jedes der beiden Gase bei seiner Ausdehnung während der Vermischung die gleiche Arbeit leisten kann, als ob das andere gar nicht zugegen wäre. (Lord Rayleigh [1875] Boltzmann [1878]). Vermischen wir also zwei Gase, deren Druck p der gleiche sei und deren Volumina v_1 und v_2 betragen mögen, so erfüllt jedes nach der Vermischung das Volum $v_1 + v_2$ und die äussere Arbeit, die in maximo bei der Vermischung geleistet werden kann, ergibt sich nach der S. 23 abgeleiteten Formel, indem wir beachten, dass in den beiden Volumina $\frac{v_1 p}{RT}$ und $\frac{v_2 p}{RT}$ g-Molekeln enthalten sind, zu

$$p \left(v_1 \ln \frac{v_1 + v_2}{v_1} + v_2 \ln \frac{v_1 + v_2}{v_2} \right).$$

Additive Eigenschaften. Komplizirter wie bei den Gasen liegen die Verhältnisse bei den flüssigen und festen Gemischen; hier ist mit der Vermischung im allgemeinen eine Aenderung der Eigenschaften,

welche den einzelnen Bestandtheilen im Gemische zukommen, verbunden. Das Volum einer Mischung zweier Flüssigkeiten ist im allgemeinen von der Summe der Volumina der einzelnen Bestandtheile verschieden, indem mit der Vermischung eine, freilich meistens nicht sehr bedeutende, Kontraktion oder Dilatation verbunden ist, und ebensowenig ist die Farbe, Lichtbrechung, spezifische Wärme u. s. w. der Mischung so, wie sie sich aus den Eigenschaften der Bestandtheile berechnen würde, wenn dieselben in der Mischung erhalten blieben. Allein häufig erhält man wenigstens annähernd stimmende Resultate, wenn man gewisse Eigenschaften eines physikalischen Gemisches aus denen der Bestandtheile so berechnet, als ob dieselben bei der Vermischung ungeändert blieben.

Derartige Eigenschaften wollen wir nach einem Vorschlage Ostwald's „additive" nennen; das Wesentliche derselben wird am besten an der Hand von Beispielen klar werden.

Viele Flüssigkeiten, sowie auch feste Körper und Flüssigkeiten lassen sich zu einem homogenen flüssigen Aggregate vereinigen, dessen Volumen sehr nahe gleich der Summe der Volumina der Bestandtheile ist; dasselbe gilt von den isomorphen Mischungen zweier krystallisirter Körper. Bezeichnen wir das Volumen der Mischung mit V, dasjenige der einzelnen Komponenten mit V_1, V_2 u. s. w., so ist sehr annähernd

$$V = V_1 + V_2 + \ldots$$

Die Gewichtstheile der einzelnen Komponenten mögen m_1, m_2 u. s. w. betragen; bezeichnen wir das Volumen der Masseneinheit des Gemisches, das sogen. „spezifische Volumen", mit v und diejenigen der einzelnen Komponenten mit v_1, v_2 u. s. w., so wird obige Gleichung

$$v\,(m_1 + m_2 + \ldots) = v_1\, m_1 + v_2\, m_2 + \ldots$$

oder

$$v = v_1 \frac{m_1}{m_1 + m_2 +} + v_2 \frac{m_2}{m_1 + m_2 +} + \ldots$$

Das spezifische Volum der Mischung lässt sich also aus den spezifischen Volumina der einzelnen Bestandtheile nach der Gesellschaftsrechnung, d. h. in der Weise finden, als ob gleichsam jeder einzelne Bestandtheil mit seinem ihm im freien Zustande eigenthümlichen spezifischen Volum vorhanden wäre. Das spezifische Volum ist also unter diesen Umständen eine additive Eigenschaft. Natürlich kann dann aus Gründen rein algebraischer Natur das spezifische Gewicht, der reziproke Werth obiger Grösse, keine additive Eigenschaft sein und dies Beispiel lehrt zugleich, dass es häufig nur einer rein algebraischen Umformung der experimentell bestimmten Grössen bedarf, um auf viel einfachere Verhältnisse zu stossen.

Das spezifische Brechungsvermögen einer Mischung, worunter man den Quotienten aus dem um eins verminderten Brechungsindex und der Dichte versteht, lässt sich in genau der gleichen Weise aus den entsprechenden Werthen der einzelnen Komponenten finden, wie das spezifische Volum, und zwar stimmen, wie Landolt[1]) gezeigt hat, die berechneten Werthe des spezifischen Brechungsvermögens der Mischung so gut mit den experimentell gefundenen überein, dass man umgekehrt

[1]) A. Suppl. **4.** 1 (1865).

aus dem optischen Verhalten der Mischung mit Sicherheit die Zusammensetzung ermitteln kann. Dies Beispiel lehrt, wie man zuweilen bei geschickter Kombination zweier physikalischer Eigenschaften, im obigen Falle Brechungsindex und spezifisches Gewicht, zu einfachen und übersichtlichen Verhältnissen gelangen kann. Allein es sei aufs Neue betont, dass man bei genauen Messungen immer zu Abweichungen zwischen Rechnung und Versuch gelangt, welche die Beobachtungsfehler übersteigen; es gibt bei flüssigen und festen Gemischen nach Allem, was wir hierüber wissen, nur eine streng additive Eigenschaft, nämlich die Masse, welche nach dem Gesetze von der Unzerstörbarkeit der Materie natürlich bei einer blossen Vermischung wie chemischer Verbindung unverändert erhalten bleiben muss. Wir werden übrigens später eingehend sehen, wie auch bei chemischen Verbindungen manche Eigenschaften einen additiven Charakter bewahren.

Verdünnte Lösungen. Wie bei Besprechung des Verhaltens der Gase hervorgehoben wurde, haben wir den Grund der Thatsache, dass gerade der gasförmige Aggregatzustand durch besonders einfache Gesetze geregelt wird, in der grossen Vertheilung der Materie im Raume zu erblicken, durch welche jener ausgezeichnet ist und infolge deren alle jene Wechselwirkungen der Moleküle in Wegfall kommen, welche an die Bedingung grösserer Annäherung geknüpft sind. Es gibt nun aber noch einen zweiten Zustand der Materie, in welchem die gleichartigen Moleküle in relativ grossen Entfernungen von einander sich befinden; bringen wir eine beliebige, gasförmige, flüssige oder feste Substanz mit einer Flüssigkeit (Lösungsmittel) in Berührung, so vermag im allgemeinen ein grösserer oder geringerer Antheil der ersteren mit dem Lösungsmittel sich zu einer neuen homogenen Flüssigkeit zu vereinen, oder, wie man sagt, „in Lösung zu gehen“. Ist in dem entstandenen Gemische das Lösungsmittel in sehr grossem Ueberschuss vorhanden, so nennen wir die Lösung „verdünnt“. Die Moleküle des gelösten Stoffes gelangen also auf diesem Wege in einen Zustand sehr feiner Vertheilung im Raume, und den Grad dieser Vertheilung können wir beliebig erhöhen, indem wir die Menge des Lösungsmittels vermehren und so die Verdünnung der Lösung steigern. Es lässt sich von vornherein erwarten, dass auch das Verhalten einer in verdünnter Lösung befindlichen Substanz durch Einfachheit ausgezeichnet sein wird, und insbesondere liegt die Vergleichung mit dem Gaszustande nahe.

Für ein Gasquantum fanden wir als charakteristische Grössen Temperatur, Volum und den Druck, unter welchem die Gasmoleküle stehen; für eine in verdünnter Lösung befindliche Substanz sind die ersten beiden Grössen durch die Temperatur und das Volum des Lösungsmittels unmittelbar gegeben und der Messung zugänglich; schwieriger für das Verständniss sowohl wie für die Beobachtung erweist sich die dem Gasdruck analoge Grösse, der sogen. „osmotische Druck“.

Osmotischer Druck. Vermöge des Gasdruckes füllen die Moleküle jedes Gases den ihnen gebotenen Raum vollständig und in überall gleicher Dichte aus; der Gasdruck ferner ist das Maass für die Arbeitsleistung, welche das Gas bei einer Volumzunahme zu liefern vermag.

Nun lehrt das Experiment einerseits, dass auch die Moleküle eines

in Lösung befindlichen Körpers den ihnen gebotenen Raum, d. h. das Volum der angewendeten Menge des Lösungsmittels vollständig und in überall gleicher Dichte auszufüllen sich bestreben. Denn wenn die Dichte des gelösten Körpers nicht überall in der Lösung die gleiche ist, wenn, mit anderen Worten, in der Lösung Konzentrationsunterschiede vorhanden sind, so findet eine Wanderung des gelösten Stoffes von Orten höherer zu solchen niederer Konzentration statt, eine unter dem Namen „Diffusion“ bekannte Erscheinung, welche erst mit dem Ausgleich der Konzentration in der Lösung ihr Ende findet, gerade so wie die Moleküle eines Gases, in welchem durch irgend eine Ursache Dichtigkeitsänderungen erzeugt sind, von Orten grösserer zu solchen geringerer Dichte so lange getrieben werden, bis überall die gleiche Dichte sich hergestellt hat.

Andererseits werden wir den „osmotischen Druck“ ebenso wie den Gasdruck als das Maass der äusseren Arbeit anzusehen haben, welche von der gelösten Substanz geliefert werden kann, während sie ein grösseres Volum einnimmt, d. h. mit mehr Lösungsmittel versetzt wird. Dass Arbeit gewonnen werden kann, wenn der gelösten Substanz ein grösseres Volum des Lösungsmittels zur Verfügung gestellt wird, lehrt ja bereits nach dem in der Einleitung Mitgetheilten die Thatsache, dass sie vermöge der Fähigkeit zu diffundiren, ein grösseres Volum von selbst, d. h. ohne den Einfluss äusserer Kräfte, einzunehmen beginnt, sobald als die Gelegenheit dazu sich bietet. Jeder Vorgang in der Natur, der von selbst sich vollzieht, ist auch im Stande, äussere Arbeit zu leisten. Nur um eine Vorrichtung, diese äussere Arbeit nutzbar zu machen und messen zu können, handelt es sich noch.

Wir werden im Folgenden eine ganze Anzahl von Methoden kennen lernen, vermöge deren bei der Vermischung von Lösung mit Lösungsmittel äussere Arbeit gewonnen werden kann; am einfachsten jedoch geschieht dies auf folgende Weise.

In einem Kolben (Fig. 4) sei ein Stempel verschiebbar; unterhalb desselben befinde sich eine Lösung L, z. B. wässerige Zuckerlösung, oberhalb desselben das reine Lösungsmittel W, z. B. Wasser. Der Stempel sei aus einem Materiale gefertigt, welches durchlässig ist für das Lösungsmittel, undurchlässig für den gelösten Körper; er repräsentire eine „halbdurchlässige oder semipermeable Wand“. Wenn unter diesen Bedingungen der Stempel heruntergedrückt wird, so wird der in L befindliche Zucker komprimirt, indem Wasser von L nach W hinübertritt; wird der Stempel umgekehrt gehoben, so tritt Wasser von A nach L hinüber und die Zuckerlösung verdünnt sich dementsprechend. Aus der Thatsache allein, dass, wenn wir den Stempel entfernt uns dächten, dann der Zucker nach dem reinen Wasser vermöge Diffusion hinwandern würde, folgt mit Nothwendigkeit, dass auf den Stempel in der Richtung der Pfeile ein Druck ausgeübt wird, und je grösser dieser Druck ist, um so grösser ist offenbar die Arbeit, welche der gelöste Zucker während seiner Ausdehnung, d. h. während er durch die halbdurchlässige Wand neues Lösungsmittel aufnimmt, zu leisten vermag. Denken wir uns das Lösungsmittel entfernt, den Raum L mit einem Gase

Fig. 4.

ausgefüllt, den Raum W hingegen evakuirt, so haben wir offenbar eine ganz analoge Versuchsanordnung, indem dann an Stelle des osmotischen Druckes der gewöhnliche Gasdruck wirksam wird.

Der soeben besprochene Versuch hat sich in folgender Weise realisiren lassen. Die Niederschlagsmembran, welche sich an der Grenzfläche einer Kupfersulfat- und Ferrocyankaliumlösung bildet und aus Ferrocyankupfer besteht, besitzt nach den Versuchen M. Traube's[1]) die Eigenschaft, durchlässig zu sein für das Wasser, nicht aber für viele in Wasser gelöste Substanzen, z. B. nicht für Rohrzucker. Als Pfeffer[2]) daher eine mit einem Steigrohr versehene und mit Zuckerlösung, die mit ein wenig Kupfersulfat versetzt war, gefüllte Thonzelle in eine schwache Lösung von Ferrocyankalium tauchte, bildete sich zunächst im Inneren der Thonzelle eine Niederschlagsmembran. Hierdurch wurden die Zuckermoleküle am Austreten gehindert, nicht aber das Wasser am Passiren der Zellwand. Vermöge der gleichen Expansivkraft des gelösten Zuckers, welche bei einer direkten Berührung der Lösung mit einem Lösungsmittel die Diffusion veranlasst, wird hier das Volum der Lösung sich zu vergrössern streben, d. h. es wird Wasser von aussen in die Zelle eintreten und dementsprechend die Zuckerlösung im Steigrohr emporsteigen, bis der hierdurch geweckte hydrostatische Gegendruck der Expansivkraft des Rohrzuckers, d. h. seinem osmotischen Drucke, das Gleichgewicht hält. Man kann nun entweder aus der Höhe, mit welcher die Lösung sich über das Niveau des die Thonzelle umspülenden Lösungsmittels erhebt, oder mit Hülfe eines geeignet mit der Thonzelle verbundenen Quecksilbermanometers direkt den osmotischen Druck der Lösung ermitteln. Die Thonzelle dient nur dazu, um der zarten eingelagerten Ferrocyankupfermembran Halt zu verleihen und sie gegen die nicht unbedeutenden, häufig nach vielen Atmosphären zählenden Drucke widerstandsfähig zu machen.

Mittelst einer von der obigen wesentlich verschiedenen Versuchsanordnung ist vom Verfasser[3]) der osmotische Druck gelöster Substanzen sichtbar gemacht worden. Als Lösungsmittel diente Aether, als halbdurchlässige Wand eine Wasserschicht, welche in eine thierische Membran eingelagert war. Löst man im Aether einen in Wasser unlöslichen Körper, z. B. Benzol, auf, so vermag dieses nicht die Wasserschicht zu durchwandern, wohl aber der Aether, welcher sich im Wasser ja nicht unbedeutend löst. Als daher ein in eine Kapillare auslaufender Trichter, dessen Oeffnung mittelst einer gut angefeuchteten Blase fest verschlossen war, mit einer verdünnten Lösung von Benzol in Aether gefüllt und in (an Wasser gleichfalls gesättigten) Aether eingetaucht wurde, trat sofort eine Wanderung des reinen Aethers durch die Membran zu dem mit Benzol versetzten Aether und demgemäss ein Steigen der ätherischen Lösung im Kapillarrohr ein, dem darin herrschenden osmotischen Drucke des Benzols entsprechend.

Eine sehr elegante Methode ferner, um auf optischem Wege mittelst des Schlierenapparats Lösungen gleichen osmotischen Druckes

---

[1]) Archiv f. Anatomie und Physiologie. 1867. S. 87.
[2]) Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.
[3]) O. 6. 37 (1890).

oder sogen. „osmotische Lösungen“ aufzusuchen, ist von Tammann[1]) beschrieben.

Die halbdurchlässigen Wände und die dadurch bedingten osmotischen Druckkräfte spielen eine eminent wichtige Rolle im Haushalte der belebten Natur, und es verdient hervorgehoben zu werden, dass gerade pflanzenphysiologische Forschungen, u. A. diejenigen von Traube, de Vries und besonders Pfeffer, den Anlass zur näheren Erforschung des osmotischen Druckes boten, dessen Gesetze die Grundlage der modernen Theorie der Lösungen bilden. So stellt der lebende Protoplasmaschlauch, welcher den Zellsaft der Pflanzen in geschlossener Oberfläche umgibt, eine für das Lösungsmittel (Wasser) gut durchlässige, für viele im Wasser gelöste Substanzen, insbesondere auch für die im Zellsafte gelösten Stoffe (Glykose, apfelsaures Calcium und Kalium, sowie einige unorganische Salze) völlig undurchlässige Membran dar[2]). Wird daher eine (etwa dem Blatttheile der Tradescantia discolor entnommene) Pflanzenzelle von einer wässerigen Lösung umspült, in welcher der osmotische Druck grösser ist als der von den im Zellsaft gelösten Stoffen auf den Protoplasten ausgeübte, so wird letzterer sich kontrahiren; es tritt, wie man sagt, Plasmolyse ein; herrscht hingegen in der äusseren Lösung ein kleinerer osmotischer Druck, so dehnt sich der Protoplasmaschlauch so weit aus, als es die Zellwand gestattet. Man erkennt so, wie es mittelst mikroskopischer Beobachtung möglich wird, Lösungen beliebiger Stoffe in Wasser von solcher Konzentration herzustellen, dass sie mit dem Zellsafte isosmotisch (isotonisch) werden. Aehnliche Versuche lassen sich mit rothen Blutkörperchen anstellen[3]).

Die indirekten Methoden zur Messung des osmotischen Drucks. Man stösst jedoch in den meisten Fällen bei dem Versuch, den osmotischen Druck direkt zu messen, auf ausserordentliche experimentelle Schwierigkeiten, welche mit der Herstellung einer hinreichend widerstandsfähigen und dabei genügend diffusiblen halbdurchlässigen Membran verknüpft sind. Zum Glück gelingt die Messung in fast allen Fällen leicht und sicher nach einer der indirekten Methoden.

Die indirekten Methoden beruhen sämmtlich auf der Messung des Arbeitsaufwandes, welcher bei der Trennung von gelöstem Stoff und Lösungsmittel geleistet werden muss; da nämlich nach dem oben Mitgetheilten der osmotische Druck das direkte Maass jenes Arbeitsaufwandes ist, so erkennt man, dass mit Kenntniss dieses gleichzeitig auch jener sich ergibt.

Von den vielen Methoden, deren man sich behufs Trennung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff bedienen kann, werden wir folgende betrachten:

1. Trennung durch Verdampfung,
2. Trennung durch auswählende Löslichkeit,
3. Trennung durch Auskrystallisiren.

Da nun aber die Trennung nach jeder der drei Methoden auf doppelte Weise erfolgen kann, indem man durch jeden der bezeichneten

---

[1]) Wied. Ann. **34.** 229 (1888).
[2]) Vergl. besonders de Vries, O. **2.** 415 (1888).
[3]) Hamburger, O. **6.** 319 (1890).

Prozesse entweder das Lösungsmittel oder den gelösten Körper der Lösung entziehen kann, gelangen wir zu folgenden sechs Methoden der indirekten Messung des osmotischen Drucks.

A. Entfernung des reinen Lösungsmittels aus der Lösung.

1. Durch Verdampfung. Wir erkennen zunächst ohne Weiteres, dass der Partialdruck des Lösungsmittels über einer Lösung immer kleiner sein muss wie über dem reinen Lösungsmittel bei gleicher Temperatur. Denn denken wir uns Lösung und reines Lösungsmittel bei gleicher Temperatur nur durch eine halbdurchlässige Wand geschieden, so wird die Lösung sich an Lösungsmittel bereichern; angenommen, der Partialdruck des gesättigten Dampfes des Lösungsmittels wäre grösser über der Lösung, so würde gleichzeitig ein isothermer Destillationsprozess vor sich gehen, welcher umgekehrt Lösungsmittel aus der Lösung in das reine Lösungsmittel beförderte. Man hätte so einen fortwährend von selbst vor sich gehenden isothermen Kreisprozess, also ein perpetuum mobile, welches auf Kosten der Wärme der Umgebung arbeitete, was dem zweiten Hauptsatze (S. 9) widerstreitet.

Mittelst einer ähnlichen Ueberlegung erkennt man ferner, dass Lösungen des gleichen Lösungsmittels, über welchen der gesättigte Dampf jenes gleichen Partialdruck besitzt, isosmotisch sind (Tammann).

Wir wollen im Folgenden uns auf Lösungen nicht flüchtiger Stoffe beschränken, d. h. auf Lösungen, deren Dampfdruck gleich dem oben eingeführten Partialdrucke des Lösungsmittels ist. Die Dampfdruckverminderung, welche das Lösungsmittel durch Auflösen geringer Mengen fremder Substanz erfährt, ergibt sich dann folgendermaassen.

Ein osmotisches Steigrohr, welches die Lösung L (Fig. 5) enthält, befinde sich eingetaucht in das Lösungsmittel, z. B. Wasser W. Durch die halbdurchlässige Wand A A, welche das Steigrohr unten abschliessen soll, wird Wasser eintreten, bis im Steigrohr die Flüssigkeitssäule dem in der Lösung herrschenden osmotischen Drucke entsprechend zur Höhe H über das äussere Niveau gestiegen ist. Das ganze System sei luftdicht abgeschlossen und die konstant gehaltene, in allen Punkten gemeinsame Temperatur betrage in absoluter Zählung T. Dann muss zwischen dem Dampfdrucke p des Wassers und dem Dampfdrucke p′ der Lösung die Beziehung bestehen, dass p′ vermehrt um den Druck der auf W lastenden Dampfsäule von der Höhe H gleich p sein muss. Diese Beziehung sagt weiter nichts aus, als dass das System im Gleichgewicht ist; angenommen nämlich, p′ wäre grösser als dieser Beziehung entspricht, so würde Wasser fortwährend aus dem Steigrohr nach W destilliren, um dort wieder durch die osmotischen Kräfte nach L transportirt zu werden, kurz, es würde das Wasser fortwährend einen Kreisprozess durchlaufen, d. h. das System würde ein perpetuum mobile repräsentiren, welches auf Kosten der Wärme der Umgebung fortwährend äussere Arbeit zu leisten im Stande wäre.

Fig. 5.

Ebenso würde umgekehrt, falls p' kleiner als der obigen Beziehung entsprechend wäre, Wasser von W in das Steigrohr hinaufdestilliren, unten wieder aus L in W eintreten, und wiederum, diesmal entgegengesetzt, im Kreise herumwandern. Gleichgewicht kann also nur dann eintreten, wenn der Ueberdruck von p über p' gerade durch den hydrostatischen Druck der Dampfsäule, welche zwischen ihnen sich befindet, kompensirt wird.

Der Druck dieser Dampfsäule ist leicht zu berechnen. Bezeichnet M das Molekulargewicht des Lösungsmittels, so ergibt sich aus der Gasformel

$$p v = 0{,}0819\,T$$

das spezifische Gewicht des Dampfes, bezogen auf Wasser gleich eins, also das Gewicht eines Kubikcentimeters in g zu

$$\frac{M}{1000\,v} = \frac{M p}{0{,}0819\,T\,1000},$$

weil in v Litern M g des Dampfes enthalten sind. Statt p können wir auch p' einführen, indem diese beiden Grössen der Voraussetzung gemäss, dass die Lösung verdünnt ist, nur unbedeutend verschieden sind; aus dem gleichen Grunde können wir auch davon absehen, dass strenggenommen die Dichte der Dampfsäule längs des Steigrohrs variirt und einfach ihren hydrostatischen Druck gleich

$$\frac{H M p'}{0{,}0819\,T \,.\, 1000 \,.\, 76\,\sigma} \text{ Atmosphären}$$

setzen, wenn wir H in Centimeter messen und mit σ das spezifische Gewicht des Quecksilbers bezeichnen. Der osmotische Druck der Lösung entspricht dem Drucke der gehobenen Flüssigkeitssäule H; es besteht somit zwischen H und dem ebenfalls in Atmosphären ausgedrückten osmotischen Druck P die Beziehung

$$P = \frac{H S}{76\,\sigma},$$

worin S das spezifische Gewicht der Lösung oder dasjenige (davon wenig verschiedene) des Lösungsmittels bedeutet.

Eliminiren wir H in dem Ausdruck für den hydrostatischen Druck der Dampfsäule, indem wir für H

$$\frac{P\,76\,\sigma}{S}$$

einführen, so lautet die oben aus der Bedingung des Gleichgewichts abgeleitete Beziehung zwischen jener Grösse und p und p'

$$p = p' + \frac{P M p'}{1000\,S\;0{,}0819\,T}$$

und somit erhalten wir den gesuchten Ausdruck für den osmotischen Druck

$$P = \frac{p - p'}{p'}\;\frac{0{,}0819\,T\;1000\,S}{M} \text{ Atmosphären,}$$

welcher auf einem, vom obigen prinzipiell nicht verschiedenen Wege von van't Hoff (1885) gefunden wurde [1].

[1] van't Hoff, Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué ou dissous. Stockholm 1886. O. **1.** 481 (1887).

2. Durch auswählende Löslichkeit. Die weitgehende Analogie, welche zwischen dem Vorgang der Auflösung und dem der Verdampfung besteht, und von der später ausführlich die Rede sein wird, erstreckt sich auch darauf, dass ebenso wie die Dampftension eines Lösungsmittels durch Zusatz einer fremden Substanz heruntergedrückt wird, so auch die Löslichkeit desselben in einem zweiten Lösungsmittel kleiner wird, wenn man in jenem eine fremde Substanz auflöst, und zwar nach denselben Gesetzen. Schütteln wir also zwei Flüssigkeiten, die sich gegenseitig nur wenig lösen, z. B. Aether und Wasser mit einander, und bezeichnen wir die Löslichkeit des reinen Aethers im Wasser bei der absoluten Temperatur T mit L, die Löslichkeit des mit einer fremden Substanz versetzten Aethers bei der gleichen Temperatur mit L′, so muss L′ immer kleiner als L sein, und für den osmotischen Druck P, unter dem die im Aether aufgelöste fremde Substanz sich befindet, lässt sich die Beziehung ableiten:

$$P = \frac{L - L'}{L'} \frac{0{,}0819\,T\,1000\,S}{M} \text{ Atmosphären,}$$

worin S und M wie oben das spezifische Gewicht und das Molekulargewicht des Aethers bezeichnen und welche der Beziehung zwischen Dampfdruckerniedrigung und osmotischem Druck vollkommen analog ist. Wegen der strengeren Begründung dieser Formel sei auf die Arbeit des Verfassers verwiesen, in der dieselbe zuerst abgeleitet wurde [1].

3. Durch Auskrystallisiren (Ausfrieren). Aus dem Satze, dass Lösungen beliebiger Stoffe in einem gleichen Lösungsmittel isosmotisch sind, wenn sie gleichen Dampfdruck besitzen, ergibt sich unmittelbar, dass auch in Lösungen des gleichen Lösungsmittels, welche gleichen Gefrierpunkt besitzen, der gleiche osmotische Druck herrscht. Denn der Gefrierpunkt als der Temperaturpunkt, bei dem das feste Lösungsmittel (Eis) und die Lösung neben einander existenzfähig sind, muss gleichzeitig derjenige Punkt sein, wo die Dampfspannungskurven der Lösung und des festen Lösungsmittels sich schneiden, wo also beide gleichen Dampfdruck besitzen. Angenommen nämlich, der Dampfdruck des Eises z. B. und derjenige einer wässerigen Lösung wäre beim Gefrierpunkte verschieden, so würde ein isothermer Destillationsprozess zu Stande kommen, durch den das Gleichgewicht sofort gestört würde; dieses kann eben nur dann bestehen bleiben, wenn über beiden der Dampf des Lösungsmittels gleiche Dichte besitzt. Voraussetzung ist jedoch, dass beim Gefrieren der Lösung sich reines Lösungsmittel abscheidet, was übrigens fast immer der Fall ist.

Man übersieht auch leicht, dass durch Zusatz einer fremden Substanz der Gefrierpunkt des Lösungsmittels stets ebenso wie sein Dampfdruck heruntergedrückt werden muss; die Beziehung, welche zwischen der Gefrierdepression und dem osmotischen Drucke der Lösung besteht, ergibt sich durch Kombination der Gleichung, welche wir für die Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Dampfdruckerniedrigung (S. 83) abgeleitet haben, mit dem früher (S. 42 u. 53) für die Abhängig-

---

[1] Nernst, O. 6. 16 (1890).

keit des Dampfdrucks von der Temperatur gefundenen auf folgendem Wege[1]).

Es sei bei der Gefriertemperatur des reinen Lösungsmittels T (in absoluter Zählung) p_0 der gemeinschaftliche Dampfdruck des festen und des flüssigen Lösungsmittels, v das Volumen einer g-Molekel im Zustande gesättigten Dampfes; die (kleine) Gefrierpunktserniedrigung, welche das Lösungsmittel durch Zusatz eines fremden Stoffes bis zum osmotischen Drucke P erfährt, betrage t. Dann würde beim Gefrierpunkte der Dampfdruck des reinen flüssigen Lösungsmittels p nach der früher (S. 42) abgeleiteten Gleichung

$$\lambda = T \frac{dp}{dT} v$$

$$p = p_0 - dp = p_0 - \frac{\lambda t}{Tv}$$

und der Dampfdruck p′ des festen Lösungsmittels (Eis) nach der S. 53 abgeleiteten Gleichung

$$\rho + \lambda = T \frac{dp'}{dT} v$$

$$p' = p_0 - dp' = p_0 - \frac{(\rho + \lambda)t}{Tv}$$

betragen. Da nun p′ gleich dem Dampfdruck der Lösung beim Gefrierpunkte ist, so erhalten wir aus der Dampfdruckformel

$$P = \frac{p - p'}{p'} \frac{0{,}0819\,T\,1000\,S}{M} = \frac{\rho t}{Tvp'} \frac{0{,}0819\,T\,1000\,S}{M},$$

und indem wir für pv′, welches Produkt von pv nur wenig verschieden ist, 0,0819 T einführen, wird

$$P = t \frac{\rho \,.\, 1000\,S}{M} \text{ Atm.}$$

ρ, die molekulare Schmelzwärme, oder $\frac{\rho}{M}$, die Schmelzwärme eines g des Lösungsmittels, ist in obiger Gleichung in Liter-Atmosphären auszudrücken; da nach dem Früheren (S. 5) die Wärmemenge, welche der bei Ueberwindung des Druckes einer Atmosphäre über das Volum eines Liters zu leistenden Arbeit äquivalent ist,

$$\frac{1033000}{42440} \text{ g-cal.}$$

beträgt, so wird

$$P = t \frac{42{,}4\,S\,w}{T\,1{,}033} \text{ Atm.},$$

worin w die Schmelzwärme des Lösungsmittels in g-cal. bedeutet.

Obwohl obige Formel nur für sehr kleine Gefrierpunktserniedrigungen und dementsprechend sehr kleine osmotische Drucke streng gültig ist, liefert sie auch bei grösseren Konzentrationen brauchbare Werte, weil die Dampfspannungen sich innerhalb eines nicht unbeträchtlichen Intervalls linear mit der Temperatur ändern und die Schmelz-

---

[1]) Guldberg, C. r. **70.** 1349 (1870) und van't Hoff, O. **1.** 496 (1887).

wärme mit jener nur äuserst wenig variirt. Wegen der genauen Bestimmbarkeit der Gefrierpunktserniedrigung kommt in praxi von allen Methoden zur Messung des osmotischen Druckes die eben beschriebene weitaus am häufigsten zur Anwendung; die experimentelle Ausführung derselben werden wir im Kapitel über Molekulargewichtsbestimmungen kennen lernen.

B. Entfernung des gelösten Stoffes aus der Lösung.

1. Durch Verdampfen. Wir betrachten zwei Lösungen des gleichen Stoffes im gleichen Lösungsmittel von sehr naher gleicher Konzentration; der osmotische Druck des gelösten Stoffes in Lösung I betrage P, sein Dampfdruck über der Lösung p, das Volum der Lösung, welches eine g-Molekel gelöst enthält, betrage V, während mit v das Volumen bezeichnet werden soll, welches die g-Molekel im Gaszustande unter dem Drucke p einnimmt. Bei Lösung II seien die entsprechenden Grössen $P + dP$, $p + dp$, $V - dV$, $v - dv$. Wir führen nun folgenden Kreisprozess bei der konstant gehaltenen Temperatur T aus. Aus Lösung I setzen wir eine g-Molekel des gelösten Stoffes in Freiheit, wobei gegen den osmotischen Druck die Arbeit PV und vom Dampfdruck p die Arbeit pv geleistet wird; hierauf komprimiren wir die nun im gasförmigen Zustande befindliche g-Molekel von p auf $p + dp$, wobei die Arbeit $v\,dp$ geleistet werden muss; drittens bringen wir die g-Molekel in Lösung II, wobei der Gasdruck die Arbeit $(p + dp)(v - dv)$ aufwendet und gegen den osmotischen Druck die Arbeit $(P + dP)(V - dV)$ zu leisten ist. Schliesslich bringen wir die g-Molekel aus Lösung II in I zurück, wobei der osmotische Druck die Arbeit $V\,dP$ aufwendet und wodurch alles wieder in den anfänglichen Zustand zurückgebracht ist. Da die Summe der aufgewendeten Arbeit vermindert um die vom System geleistete bei einem umkehrbaren isothermen Kreisprozess gleich Null sein muss, so wird

$$PV - pv - v\,dp + (p + dp)(v - dv) - (P + dP)(V - dV) + V\,dP = 0,$$

oder vereinfacht und unter Hinweglassung der Grössen, welche klein zweiter Ordnung sind,

$$p\,dv = P\,dV.$$

2. Durch auswählende Löslichkeit. Bringen wir zwei, einander nur wenig lösende Flüssigkeiten zusammen, wie z. B. Schwefelkohlenstoff und Wasser, und lösen einen dritten Körper auf, z. B. Jod, so wird sich dieser zwischen den beiden Lösungsmitteln vertheilen. Bezeichnen wir mit P_1 und V_1 den osmotischen Druck und das von einer g-Molekel des gelösten Stoffes eingenommene Volum für das eine, mit P_2 und V_2 die entsprechenden Grössen für das zweite Lösungsmittel, so können wir mittelst eines, dem soeben ausgeführten vollkommen analogen Kreisprozesse sofort die Beziehung

$$P_1\,dV_1 = P_2\,dV_2$$

ableiten.

3. Durch Auskrystallisiren. Das in der Praxis bei weitem am häufigsten angewendete Mittel, um einen gelösten Körper aus seiner

Lösung zu entfernen, besteht darin, dass man mittelst geeigneter Temperaturveränderung jenen aus seiner gesättigten Lösung auskrystallisiren lässt.

Dieser Vorgang erinnert an die Kondensation eines Stoffes aus seinem gesättigten Dampfe und wir erkennen auch leicht, dass die Analogie zwischen den Vorgängen der Auflösung und Verdampfung keine bloss äusserliche, sondern eine tief in dem Wesen der Sache begründete ist. Denn wenn ein fester oder flüssiger Körper verdampft, so werden seine Molekeln durch eine Expansivkraft — wir nennen sie „Dampftension" — in einen Raum hineingetrieben, in welchem sie unter einen gewissen Druck gelangen, eben den Druck des bei der betreffenden Temperatur gesättigten Dampfes. Ganz ebenso liegt nun aber die Sache auch, wenn ein fester Körper in Lösung geht; auch in diesem Falle werden seine Molekeln durch eine gewisse Expansivkraft — wir wollen sie als „Lösungstension" bezeichnen — in einen Raum hineingetrieben, in welchem sie unter einen bestimmten Druck gelangen, nämlich den osmotischen Druck der gesättigten Lösung. Wir haben früher (S. 42) einen Ausdruck abgeleitet, welcher zwischen der Aenderung des Dampfdruckes mit der Temperatur, der Volumzunahme beim Verdampfen und der Verdampfungswärme eine einfache Beziehung herstellt; auf einem völlig entsprechenden Wege können wir nun auch, indem wir die Verflüchtigung des Stoffes anstatt im Vakuum in Lösung vor sich gehen lassen und uns bei Ausführung des Kreisprozesses einer halbdurchlässigen Wand bedienen, eine Beziehung ableiten zwischen der Aenderung der Lösungstension mit der Temperatur, der Volumzunahme bei der Auflösung und der Lösungswärme eines festen Körpers, und man erhält so ohne Weiteres

$$l = - T \frac{dP}{dT} (V - v').$$

Hierin bedeutet l die Lösungswärme, d. h. die Wärmemenge, welche entwickelt wird, wenn eine g-Molekel in Lösung geht, P den osmotischen Druck in der bei der Temperatur T gesättigten Lösung, V das Volumen, welches eine g-Molekel des in der gesättigten Lösung befindlichen Körpers, und v′ das Volumen, welches eine g-Molekel des Körpers vor der Auflösung einnimmt (van't Hoff).

Ist der in Lösung gehende Körper eine Flüssigkeit, so tritt dadurch, dass sich das Lösungsmittel gleichzeitig auch in jener löst, eine Komplikation ein, welcher übrigens durch einen etwas modifizirten Kreisprozess Rechnung getragen werden kann.

Die Gesetze des osmotischen Drucks. Die Gesetze des osmotischen Drucks werden offenbar die Fragen betreffen, wie der osmotische Druck 1. von dem Volum der Lösung (Konzentration), 2. von der Temperatur, 3. von der Natur des gelösten Körpers, 4. von der Natur des Lösungsmittels abhängt. Die Antwort hierauf, welche natürlich nur das Experiment liefern kann, d. h. die direkte oder indirekte Messung des osmotischen Drucks in möglichst zahlreichen Fällen, ist überaus einfach ausgefallen, und hat zu dem merkwürdigen Resultate geführt, dass der osmotische Druck unabhängig von der Natur des Lösungsmittels ist und im Uebrigen den Gasgesetzen gehorcht (van't Hoff).

Aus den direkten Messungen des osmotischen Drucks sowohl wie besonders aus den längst bekannten Regeln, wonach die Dampfspannungserniedrigung (Gesetz von Wüllner) und die Gefrierpunktserniedrigung (Gesetz von Blagden), welche ein Lösungsmittel durch fremden Zusatz erfährt, der Konzentration des gelösten Stoffes proportional sind, geht zunächst hervor, dass der osmotische Druck der Konzentration direkt und demgemäss dem Volum der Lösung umgekehrt proportional ist. Bezeichnen wir also jenen mit P und das Volum, welches eine g-Molekel an gelöster Substanz enthält, mit V, so ist bei konstanter Temperatur

$$PV = \text{const.}$$

d. h. für den osmotischen Druck gilt das Mariotte-Boyle'sche Gesetz.

Die relative Dampfspannungserniedrigung, welche ein Lösungsmittel durch fremden Zusatz erfährt, ist, wie zahlreiche Versuche bewiesen haben, unabhängig von der Temperatur, bei welcher die Messung ausgeführt wird (Gesetz von Babo). Beachten wir nun, dass in der oben (S. 83) abgeleiteten Formel

$$P = \frac{p - p'}{p'} \, \frac{0{,}0819\,T\,1000\,S}{M}$$

die ausser $\frac{p - p'}{p'}$ und T vorkommenden Grössen theils sich mit der Temperatur im allgemeinen nur wenig ändern (wie S, das spezifische Gewicht des Lösungsmittels), theils gänzlich von ihr unabhängig sind, so folgt daraus schon, dass der osmotische Druck der absoluten Temperatur proportional ist. Dies bestätigen die direkten Messungen so gut, als es die allerdings beträchtlichen Versuchsfehler gestatten. So fand Pfeffer bei 32° den osmotischen Druck einer Rohrzuckerlösung zu 544, bei 14,15° nur zu 510 mm Quecksilber, während er

$$512 \left[= 544 \, \frac{273 + 14{,}15}{273 + 32} \right] \text{mm}$$

betragen muss, wenn genaue Proportionalität zwischen osmotischem Druck und absoluter Temperatur stattfindet, und ähnlich in anderen Fällen. Uebrigens lässt sich die Nothwendigkeit dieses Verhaltens aus der Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Konzentration auch thermodynamisch streng begründen [1]).

Um ferner den Zusammenhang zwischen der Grösse des osmotischen Drucks und der Natur des gelösten Stoffes zu ermitteln, nehmen wir das von Raoult experimentell ermittelte Resultat zu Hülfe, wonach die relative Dampfspannungserniedrigung, welche ein Lösungsmittel durch Auflösen einer fremden Substanz erfährt, gleich der Anzahl der gelösten Moleküle n dividirt durch die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels N ist. Dies besonders an verdünnten ätherischen Lösungen [2]) sehr gut bestätigte Gesetz führt also zu der Beziehung

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N}.$$

[1]) Vergl. van't Hoff, O. **1.** 485 (1887).
[2]) Raoult, O. **2.** 353 (1888).

Setzen wir diesen Werth für die relative Dampfspannung in die S. 83 stehende Formel ein, so wird

$$P = \frac{n}{N} \frac{0{,}0819\,T\ 1000\,S}{M}.$$

Nun ist NM die Anzahl g des Lösungsmittels, welche n Moleküle des gelösten Stoffes enthalten, $\frac{NM}{1000\,S}$ das Volumen jener Menge in Litern, weil S das spezifische Gewicht des Lösungsmittels darstellt, und daher

$$\frac{NM}{n\,1000\,S} = V$$

das Volumen der Lösung in Litern, welches eine g-Molekel enthält. Es wird somit

$$P = \frac{0{,}0819\,T}{V} \text{ oder } PV = 0{,}0819\,T,$$

worin P in Atmosphären und V in Litern zu zählen ist, d. h. für den osmotischen Druck gilt genau dieselbe Zustandsgleichung wie für die Gase.

Für die relative Löslichkeitserniedrigung hat sich bei Versuchen mit verschiedenem Lösungsmittel das analoge Gesetz herausgestellt [1]): Die relative Löslichkeitserniedrigung ist gleich der Anzahl Moleküle des gelösten Stoffes dividirt durch die Anzahl Moleküle des Lösungsmittels; es ist somit

$$\frac{L - L'}{L'} = \frac{n}{N}.$$

Führen wir diese Gleichung in die Beziehung ein, welche die Löslichkeitserniedrigung mit dem osmotischen Drucke verknüpft, so wird wiederum in gleicher Weise wie oben

$$PV = 0{,}0819\,T.$$

Am überzeugendsten sind jedoch diejenigen Messungen des osmotischen Druckes, welche nach der Gefriermethode angestellt sind. Mit der Untersuchung der Gefrierpunktserniedrigung, welche Wasser durch Auflösen von Salzen erfahren, haben sich insbesondere Blagden (1788), Rüdorff (1861) und Coppet (1871) beschäftigt, ohne jedoch zu einfachen und allgemein gültigen Gesetzmässigkeiten zu gelangen. Es rührt dies daher, dass, wie weiter unten ausgeführt werden wird, wegen der elektrolytischen Dissociation der Salze in wässeriger Lösung die Verhältnisse hier komplizirter und die Gesetzmässigkeiten demgemäss versteckter liegen, als bei Anwendung anderer gelöster oder lösender Stoffe. Sobald daher Raoult sich vorwiegend der Untersuchung von Körpern der organischen Chemie zuwandte, konnte er alsbald, gestützt auf ein umfangreiches Beobachtungsmaterial, die Gültigkeit folgenden merkwürdigen Satzes nachweisen:

Löst man in einem beliebigen Lösungsmittel äquimole-

---

[1]) Nernst, O. **6.** 19 (1890).

kulare Mengen beliebiger Substanzen auf, so wird der Gefrierpunkt um gleich viel erniedrigt.

Bezeichnen wir die durch den Zusatz von m g fremder Substanz zu 100 g des Lösungsmittels hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung mit t, so muss nach dem Raoult'schen Satze mit Hinzuziehung des Gesetzes von Blagden (S. 88)

$$t = E \frac{m}{M'}$$

sein, wenn wir mit M' das Molekulargewicht des gelösten Stoffes bezeichnen; es ist die Gefrierpunktserniedrigung also dem Molekulargehalte an gelöster Substanz proportional. Der Proportionalitätsfaktor E ist unabhängig von der Natur der zugesetzen Substanz, wohl aber ändert er sich von Lösungsmittel zu Lösungsmittel. Raoult nennt diese Grösse die „molekulare Gefrierpunktserniedrigung" des betreffenden Lösungsmittels; ihre physikalische Bedeutung ist einfach die, dass sie die Gefrierpunktserniedrigung angibt, welche man beobachten würde, wenn man in 100 g eines Lösungsmittels eine g-Molekel einer beliebigen Substanz auflöste, vorausgesetzt, dass bis zu so grossen Konzentrationen die nur für verdünnte Lösungen streng gültige Proportionalität zwischen Molekulargehalt und Gefrierpunktserniedrigung bestehen bliebe.

Vergleichen wir die Raoult'sche Regel mit der S. 85 abgeleiteten Beziehung zwischen osmotischem Druck und Gefrierpunktserniedrigung

$$P = t \frac{42,4\, S\, w}{T\, 1,033}$$

und beachten, dass $\frac{M'}{m\, 10\, S}$ das Volum V des Lösungsmittels bedeutet, welches eine g-Molekel gelöst enthält, so wird

$$P = \frac{E\, m}{M'} \cdot \frac{42,4\, S\, w}{T\, 1,033} = \frac{E\, w\, .\, 4,24}{V\, T\, 1,033};$$

damit die Beziehung

$$P\, V = 0,0819\, T$$

erfüllt sei, müsste

$$E = \frac{0,0819\, T^2\, 1,033}{4,23\, w} = 0,02 \frac{T^2}{w}$$

sein. Diese von van't Hoff zuerst abgeleitete Gleichung wird von der Erfahrung durchaus bestätigt, wie gegenüberstehende Tabelle lehrt.

Für die Dampfspannung eines in Lösung befindlichen Stoffes hat man bereits seit langer Zeit einen einfachen Satz aufgefunden, wonach zwischen jener und der Konzentration Proportionalität besteht. Man spricht ihn gewöhnlich so aus: die Gase lösen sich in einem beliebigen Lösungsmittel ihrem Drucke proportional (Henry's Absorptionsgesetz). Soweit der Satz geprüft wurde, was hauptsächlich für die Löslichkeit der permanenten Gase geschehen ist, hat er sich als ein recht genaues Naturgesetz bewährt; natürlich gilt das Gesetz in gleicher Weise auch für gelöste Flüssigkeiten und es ist demgemäss z. B. der Partialdruck des Alkohols über seiner verdünnten wässerigen Lösung seiner Konzentration im Wasser proportional.

Lösungsmittel	E[1]) beobachtet	E berechnet	T — 273	w[2])
Wasser	18,5	18,9	0°	79
Stickstoffdioxyd	41	43—37	—10°	32—37
Ameisensäure	27,7	28,4	8,5°	55,6
Essigsäure	39	38,8	16,7°	43,2
Stearinsäure	44	—	53°	—
Laurinsäure	44	45,2	43,4°	43,7
Palmitinsäure	44	—	59,9°	—
Caprinsäure	47	—	27°	—
Phenylproprionsäure	88	—	48,5°	—
Stearin	51	—	55,6°	—
Aethal	62	—	46,9°	—
Aethylendibromid	118	119	7,9°	13
Chloralalkoholat	78	—	46,2°	—
Benzol	49	53	4,9°	29,1
Diphenyl	82	84	70,2°	28,5
Diphenylmethan	67	—	26°	—
Naphtalin	71	69,4	80°	35,5
Phenol	74	76	39°	25
p-Monobromphenol	107	—	63°	—
p-Kresol	74	—	36°	—
Thymol	83	85	48,2°	27,5
Anethol	62	—	20,1°	—
Benzophenon	95	—	48,1°	—
Urethan	50	50	48,7°	41
Urethylan	44	—	50°	—
Acetoxim	55	—	59,4°	—
Azobenzol	82	83	69,1°	29,2
Nitrobenzol	70,7	69,5	5,3°	22,3
p-Toluidin	52	49	42,5°	39
Diphenylamin	88	98,6	50,2°	21,3
Naphtylamin	78	102,5	47,1°	19,7

Im Sinne des Henry'schen Gesetzes muss also zwischen der Dampftension p und dem osmotischen Druck P des gelösten Stoffes, demgemäss auch zwischen dem Volum einer g-Molekel desselben im Dampfraume v und in Lösung V Proportionalität bestehen, was wir durch die Gleichungen

$$\frac{dp}{p} = \frac{dP}{P} \text{ und } \frac{dv}{v} = \frac{dV}{V}$$

ausdrücken können; vergleichen wir hiermit die S. 86 abgeleitete Beziehung

$$p\,dv = P\,dV,$$

so ergibt sich $pv = PV$, d. h. es wird wiederum

$$PV = 0{,}0819\,T.$$

Für alle Gase oder Dämpfe, die sich in einem beliebigen Lösungsmittel ihrem Drucke proportional lösen, d. h. dem Henry'schen Absorptionsgesetze Folge leisten, ist also der

[1]) Nach den Messungen von Raoult, A. ch. [5] **28.** [6] **11;** Beckmann, O. **2.** 715; Eykman, O. **3.** 113 u. 203; **4.** 497; Ramsay, O. **5.** 222.

[2]) Nach den Messungen von Berthelot, Pettersson, Eykman u. A.

osmotische Druck dem entsprechenden Gasdruck gleich. Aus der nach allem, was wir wissen, sehr genauen Gültigkeit des Absorptionsgesetzes müssen wir schliessen, dass auch der osmotische Druck den Gasgesetzen sehr genau Folge leistet; die Gültigkeit des Absorptionsgesetzes ist die schärfste experimentelle Bestätigung dafür, dass ein in Lösung befindlicher Stoff auf eine semipermeable Wand ebenso stark drückt, wie er es bei gleicher Konzentration und gleicher Temperatur als Gas thun würde.

Vollkommen mit dem Henry'schen Gesetze ist die von Berthelot und Jungfleisch[1]) aufgefundene Regel in Parallele zu stellen, wonach ein gelöster Stoff sich zwischen zwei Lösungsmitteln, die einander nur wenig lösen, in konstantem Verhältniss vertheilt. Schüttelt man also z. B. Schwefelkohlenstoff, Wasser und Jod, so ist, unabhängig von der angewendeten Jodmenge, das Verhältniss der Konzentration des Jodes im Schwefelkohlenstoff und im Wasser bei einer Temperatur von 15° 410.

Führen wir diese Beziehung in die S. 86 aufgestellte Gleichung

$$P_1 d P_1 = P_2 d V_2,$$

so gelangen wir auf dem analogen Wege wie soeben zu der Beziehung

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

d. h. bei gleicher räumlicher Konzentration ist der osmotische Druck in beiden Lösungen gleich gross. Wir haben also z. B. zu schliessen, dass, wenn wir in einem Liter Wasser und in einem Liter Schwefelkohlenstoff die gleiche Gewichtsmenge Jod auflösen, wir zu zwei Lösungen gleichen osmotischen Drucks gelangen — ein den Satz, wonach der osmotische Druck von der Natur des Lösungsmittels unabhängig ist, aufs Neue bestätigendes Ergebniss[2]).

Schliesslich hat die Summe einer reichhaltigen Erfahrung ergeben, dass bei Gegenwart mehrerer gelöster Substanzen (falls nicht chemische Einwirkung zwischen ihnen stattfindet) der osmotische Gesammtdruck sich aus der Summe der Druckgrössen ergibt, die man bei jedem einzelnen Stoff beobachten würde, wenn er allein in Lösung mit gleicher Konzentration wie im Gemische zugegen wäre; hierin erkennen wir leicht das Analogon zu Dalton's Gesetz (S. 20). Es ist also die Gefrierpunktserniedrigung, die zwei Stoffe in gemeinschaftlicher Lösung hervorbringen, gleich der Summe der beiden Gefrierpunktserniedrigungen, die unter entsprechenden Umständen jeder allein erzeugen würde, und das gleiche gilt von der Dampfdruck- und Löslichkeitserniedrigung. Auch die Thatsache, dass aus einem Gasgemische jedes Gas einzeln so von einem beliebigen Lösungsmittel absorbirt wird, als ob die andern gar nicht zugegen wären, ein ebenfalls von Dalton gefundenes Gesetz, bedeutet offenbar nichts anderes, als dass die Gase im Gaszustande sowohl wie in Lösung unter den gleichen Partialdrucken stehen, als ob sie allein zugegen wären.

Molekularzustand der in Lösung befindlichen Stoffe. Das Ergebniss der vorstehenden Abschnitte lässt sich dahin aussprechen, dass ein umfangreiches Beweismaterial zur Aufstellung des empirischen

---

[1]) Ann. chim. phys. [4] 396 (1872).
[2]) Nernst, O. 8. 16 (1891).

Satzes nöthigte, wonach der osmotische Druck eines gelösten Stoffes ebenso gross ist wie der manometrisch zu messende Gasdruck, welchen man beobachten würde, wenn man das Lösungsmittel entfernte und den gelösten Stoff das gleiche Volum als Gas erfüllend zurückliesse.

Hieraus fliesst nun eine praktische Anwendung der Methoden zur Messung des osmotischen Druckes, welche von der grössten Wichtigkeit ist. Indem man den osmotischen Druck eines Stoffes in einem beliebigen Lösungsmittel bei nicht zu grosser Konzentration bestimmt, erhält man den entsprechenden Gasdruck und ist somit im Besitze aller Daten, um die Dampfdichte des betreffenden Stoffes berechnen zu können, und aus der Dampfdichte ergibt sich mit Hülfe der Regel von Avogadro das Molekulargewicht. Wir sind so in den Besitz von Methoden gelangt, um das Molekulargewicht auch von solchen Stoffen bestimmen zu können, deren Dampfdichte sich direkt nur schwierig oder überhaupt nicht ermitteln lässt, weil der betreffende Körper sich erst bei zu hoher Temperatur oder überhaupt nicht unzersetzt verflüchtigen lässt. Für die praktische Anwendung ferner ist ausserdem der Umstand sehr günstig, dass das Molekulargewicht auf diesem Wege bei geeigneter Wahl des Lösungsmittels und der Methode, den osmotischen Druck zu messen, sich fast immer bequemer bestimmen lässt, als durch eine Messung der Dampfdichte.

Es muss aber betont werden, dass die Bestimmung des Molekulargewichtes mit Hülfe einer Messung des osmotischen Druckes zunächst eine rein empirische ist. Denn nur die Erfahrung ergab, dass der osmotische Druck ebenso gross ist, wie der Gasdruck, den wir beobachten würden, wenn wir das Lösungsmittel entfernten, und den gelösten Körper als Gas den gleichen Raum wie vorher erfüllend zurückliessen. Es ist übrigens gleichgültig, ob wir den Versuch realisiren können oder nicht, d. h. ob der gelöste Stoff überhaupt als Gas unter den entsprechenden Umständen existenzfähig ist; von jedem chemisch wohl definirten Stoffe können wir ja mit Hülfe von Avogadro's Regel den in Rede stehenden Gasdruck, und umgekehrt können wir natürlich auch, wenn wir mit Hülfe des osmotischen Drucks den entsprechenden Gasdruck gefunden haben, das Molekulargewicht des betreffenden Stoffes berechnen. Diese Rechnung hat aber zunächst keine andere Basis als eben die durch die Erfahrung in vielen Fällen bestätigte Regel der Gleichheit von osmotischem Druck und Gasdruck; über den Molekularzustand des in Lösung befindlichen Stoffes insbesondere ist dabei vorläufig gar keine Voraussetzung gemacht.

Diese merkwürdige und höchst auffallende Beziehung zwischen osmotischem Druck und Molekulargewicht verlangt nun aber eine theoretische Deutung; und es ist evident, dass diese Deutung den Molekularzustand der in Lösung befindlichen Stoffe betreffen wird. Hier muss dann natürlich die Hypothese einsetzen, weil alles hypothetischen Charakters ist, was auf den Molekularzustand eines Stoffes sich bezieht und dementsprechend auf der hypothetischen Annahme einer diskreten Vertheilung der Materie im Raume beruht. Die Wahl, welche bei der Aufstellung einer geeigneten Hypothese zu treffen ist, wird nun aber wohl nirgends leichter gemacht, wie im vorliegenden Falle.

Die Erkenntniss nämlich, dass ein in verdünnter Lösung befindlicher Stoff den Gasgesetzen gehorcht, legt sofort den Analogieschluss

nahe, dass auch der Molekularzustand eines in Lösung befindlichen Stoffes der gleiche ist wie im Gaszustande, dass mit anderen Worten für jenen Avogadro's Regel Gültigkeit besitzt. Man gelangt so zu der folgenden Hypothese:

Isosmotische Lösungen enthalten im gleichen Volum bei gleicher Temperatur die gleiche Anzahl Moleküle an gelöstem Stoffe, und zwar ist diese Anzahl ebensogross wie im gleichen Volum eines idealen Gases von gleicher Temperatur und gleichem Drucke (van't Hoff).

Die ausserordentliche Wichtigkeit dieser Verallgemeinerung von Avogadro's Regel liegt auf der Hand; was ihre Zulässigkeit anlangt, so sei zunächst darauf hingewiesen, dass sie, weil durch einen Analogieschluss einfachster Art gewonnen, an sich von einleuchtender Wahrscheinlichkeit uns entgegentritt; beinahe mehr jedoch, wie nach der Wahrscheinlichkeit einer Hypothese hat man nach ihrer Fruchtbarkeit zu fragen, denn nur dadurch, dass eine Hypothese zu neuer, an der Erfahrung geprüfter Erkenntniss führt, beweist sie ihre Existenzberechtigung. Wir acceptiren also im Folgenden van't Hoff's Verallgemeinerung der Avogadro'schen Regel und werden sie zu weiteren Schlussfolgerungen benutzen.

Man findet häufig in der Literatur die Angabe, dass erfahrungsgemäss der osmotische Druck den Gasgesetzen, nämlich denen von Boyle-Mariotte, Gay-Lassac und Avogadro gehorche; es ist dies ein Irrthum von prinzipieller Bedeutung, vor dem deshalb noch besonders gewarnt sei. Ausdruck experimenteller Thatsachen sind von den obigen Gesetzen nur die beiden ersteren; Avogadro's Regel ist natürlich für gelöste Stoffe ebenso hypothetisch wie für Gase und es ist auch nicht abzusehen, wie durch Erfahrungsthatsachen dies je geändert werden sollte.

Interpretiren wir vom Standpunkte der van't Hoff'schen Hypothese die Versuchsergebnisse, so finden wir als erstes Resultat den einfachen Satz, dass der Molekularzustand der Stoffe in Lösung im allgemeinen der gleiche ist wie im Gaszustande. Denn bei der Mehrzahl der Stoffe stimmt das z. B. aus der Gefrierpunkterniedrigung berechnete Molekulargewicht mit dem aus der Dampfdichte oder aus Gründen rein chemischer Natur erschlossenen überein, die Mehrzahl der Gase löst sich dem Henry'schen Gesetze entsprechend auf, ändert also ihren Molekularzustand nicht mit der Auflösung u. s. w. Natürlich fehlen die sogen. anormalen Molekulargewichte hier ebensowenig wie bei den Gasen; es zeigt sich aber, dass die als Gas sich anormal verhaltenden Körper im allgemeinen dies auch in Lösung thun. So besteht nach der Dampfdichte zu schliessen bei der Essigsäure z. B. Neigung zur Bildung von Doppelmolekeln, der Formel $(CH_3COOH)_2$ entsprechend; thatsächlich ergeben sich für diesen Stoff aus den Gefrierpunktsversuchen in Benzollösung bei nicht zu kleinen Konzentrationen auf obigen Werth stimmende Zahlen; in anderen Lösungsmitteln hingegen, wie Aether und Wasser, finden wir ein normales Molekulargewicht, während er unter entsprechenden Verhältnissen im Gaszustande, d. h. bei gleicher Temperatur und Druck, fast völlig aus Doppelmolekeln besteht, und ähnlich in vielen andern Fällen. Im Sinne der van't Hoff'schen Hypothese müssen wir schliessen, dass manche Lösungsmittel den gelösten Stoff leichter in Einzelmoleküle zu spalten vermögen, wie wenn derselbe im

Vakuum verdampft, und dass den verschiedenen Lösungsmitteln eine verschiedene „dissociirende Kraft“ (Beckmann) zukommt.

Eine ganz exzeptionelle Stellung nimmt unter den bisher näher studirten Lösungsmitteln das Wasser ein. Die Mehrzahl der Salze, Säuren und Basen steht im Wasser gelöst unter einem bedeutend grösseren osmotischen Drucke, als sich nach den Gasgesetzen aus dem Molekulargewicht berechnet. Es liegt hier ein ähnlicher Fall vor, wie bei der Anwendung der Hypothese von Avogadro auf die Gase von abnormer Dampfdichte (S. 21) und ebenso müssen wir auch hier in konsequenter Anwendung der van't Hoff-Avogadro'schen Regel schliessen, dass die bezeichneten Körperklassen in wässeriger Lösung dissociirt sind; aber die Frage, welches die Dissociationsprodukte sind, ist hier weniger einfach zu beantworten. Thatsächlich trug denn auch van't Hoff anfänglich Bedenken, die Gültigkeit der Avogradro'schen Regel auch in diesem Falle anzunehmen, bis die Antwort auf jene Frage von Arrhenius[1]) durch die Aufstellung der Theorie von der elektrolytischen Dissociation geliefert wurde, eine Theorie, die anfänglich als ein Nothbehelf erschien, um van't Hoff's Gesetz auch für die Elektrolyte in wässeriger Lösung aufrecht zu erhalten, sehr bald aber durch eine Fülle unerwarteter Erfolge gestützt vielmehr umgekehrt sich zu einer mächtigen Stütze des van't Hoff'schen Gesetzes entwickelte und gegenwärtig immer zweifelloser als eine ganz neue Phase in der Entwickelung unserer molekularen Vorstellungen sich herausstellt.

Die elektrolytische Dissociation. Alle Methoden des osmotischen Druckes führen mit quantitativer Uebereinstimmung zu dem Resultate, dass er für Salze, Säuren und Basen in wässeriger Lösung grösser ist, als er sich aus der im Gaszustande oder in andern Lösungsmitteln bestimmten Molekulargrösse dieser Stoffe berechnet. Soll also das Avogadro-van't Hoff'sche Gesetz auch hier aufrecht erhalten werden, so gelangt man zu dem unausweichlichen Schlusse, dass diese Stoffe in Wasser gelöst sich in einem andern Molekularzustande befinden und zwar mehr oder weniger vollständig dissociirt sein müssen.

Allein die Beantwortung der Frage, welches die Dissociationsprodukte seien, bietet zunächst Schwierigkeit. Ein Stoff, wie Chlorwasserstoff z. B., besitzt als Gas unzweifelhaft die Molekulargrösse, welche der Formel HCl entspricht; da er aber in wässeriger Lösung doppelt so grosse Gefrierpunktserniedrigung aufweist, als der gleichen Molekulargrösse entsprechen würde, so muss bei der Auflösung das ursprüngliche Molekül in zwei neue gespalten sein, oder es muss sich HCl in H und Cl dissociiren. Beides sind aber Dissociationsprodukte, die wir nirgends anders nachweisen können; Wasserstoff und Chlor sind uns beide bei gewöhnlicher Temperatur nur als H_2 und Cl_2 bekannt, und beim Kochen wässeriger Salzsäure entweicht wohl HCl, aber kein freier Wasserstoff oder freies Chlor. Es bietet also die Annahme einer derartigen Dissociation beim ersten Anblick des Unwahrscheinlichen genug, und man hätte sich kaum zu ihr verstanden, wäre nicht von einer ganz anderen Seite her die gleiche Annahme als nothwendig erwiesen und gleichzeitig näherer Aufschluss über die Natur der Dis-

---

[1]) O. **1.** 631 (1887).

sociationsprodukte der Salze, Säuren und Basen in wässeriger Lösung erbracht worden.

Es fällt nämlich auf, dass gerade diejenigen Stoffe, und nur diese, welche in wässeriger Lösung den galvanischen Strom zu leiten vermögen, d. h. die Elektrolyte, unter einem bedeutend höheren osmotischen Drucke stehen, als er sich aus ihrem Molekulargewichte im Gaszustande und ihrer Konzentration berechnet, und dass zweitens die gleichen Stoffe in andern Lösungsmitteln gelöst mit der Fähigkeit, die Elektrizität in merklichem Grade zu leiten, auch jenes abnorme Verhalten verlieren. Es drängt sich also bereits als wahrscheinlich auf, dass wenn jene Dissociation thatsächlich stattfindet, sie mit der Elektrizitätsleitung der Elektrolyte in enger Beziehung steht.

Versuchen wir also, von der elektrolytischen Stromleitung uns ein Bild zu verschaffen. Erfahrungsthatsache ist, dass sie, im Gegensatz zu der metallischen Leitung der Elektrizität, mit einem Transporte von Materie verbunden und dass der Uebertritt des galvanischen Stromes aus dem Metalle der Elektrode in die Lösung je nach Umständen von einer Auflösung des Metalles oder von einer Abscheidung von in der Lösung befindlichen Stoffen an der Elektrode begleitet ist.

Bringen wir nun z. B. gasförmigen Chlorwasserstoff zwischen zwei mit einer galvanischen Batterie verbundene Platinelektroden, so findet keine wahrnehmbare Elektrizitätsleitung statt, auch nicht, wenn wir sehr reines Wasser dazwischen thun; wohl aber vermag die Elektrizität in verhältnissmässig leichter Weise überzutreten, wenn die Elektroden von mit Chlorwasserstoff versetztem Wasser bespült werden. Jedenfalls ist der Annahme, dass die Salzsäure im Wasser gelöst sich in einem andern Molekularzustande befindet wie als Gas, der Umstand günstig, dass dieser Stoff dort den galvanischen Strom zu leiten vermag, hier aber nicht. Bei dem Versuch, uns hiervon an der Hand bestimmter Vorstellungen Rechenschaft zu geben, erscheint folgende Auffassung durch Anschaulichkeit und Einfachheit gleich ausgezeichnet.

Wenn der Strom die Lösung passirt, so scheidet sich dort, wo die positive Elektrizität eintritt, an der Anode, freies Chlor, dort, wo sie austritt, an der Kathode, freier Wasserstoff aus; es wandert also der eine Bestandtheil des Elektrolyten in Richtung, der andere in entgegengesetzter Richtung des Stromes. Das erklärt sich am einfachsten dadurch, dass wir den Elektrolyten als aus polar verschiedenen Theilen, d. h. aus elektrisch positiv und negativ geladenen Molekülen, die wir mit einem von Faraday in die Wissenschaft eingeführten Ausdrucke als „Ionen" bezeichnen wollen, bestehend annehmen. Der galvanische Strom kommt also nach dieser Anschauung in der Lösung dadurch zu Stande, dass die positiv geladenen Ionen, die „Kationen", in Richtung desselben und die negativ geladenen Ionen, die „Anionen", in entgegengesetzter Richtung wandern; der Uebertritt der positiven Elektrizität aus der Elektrode in die Lösung ist demgemäss mit einer Abscheidung des Anions und der Uebertritt der positiven Elektrizität aus der Lösung zur Elektrode mit einer Abscheidung des Kations verbunden.

Die Fähigkeit gelöster Stoffe, den galvanischen Strom zu leiten, setzt also eine polare Spaltung, einen Zerfall in positiv und in negativ geladene Moleküle voraus, welchen wir „elektrolytische Dissociation" nennen wollen. Der Zerfall braucht natürlich kein vollständiger

zu sein, sondern neben den elektrolytisch dissociirten Molekülen können auch noch unzersetzte, elektrisch neutrale in der Lösung sich befinden.

Nur die ersteren sind für die Stromleitung maassgebend und man übersieht sofort, dass unter sonst gleichen Umständen eine Lösung um so grössere elektrische Leitfähigkeit, um so geringeren Widerstand besitzen wird, je grösser der elektrolytisch dissociirte Bruchtheil des in Lösung befindlichen Stoffes ist. Rohrzucker in Wasser gelöst leitet die Elektrizität nicht nachweisbar; er muss deshalb völlig oder wenigstens fast völlig aus nicht gespaltenen, elektrisch neutralen Molekülen bestehen; Salzsäure ist ein guter Leiter der Elektrizität und es muss deshalb bei vom Wasser absorbirtem Chlorwasserstoffgas die elektrolytische Dissociation einen verhältnissmässig hohen Grad erreicht haben.

Auf Grund obiger Annahmen wollen wir nun versuchen, uns ein Bild von dem Mechanismus der elektrolytischen Leitung zu machen.

Fig. 6.

Es befinde sich zwischen zwei Platinplatten (Fig. 6) wässerige Salzsäure, um bei obigem Beispiele stehen zu bleiben; die beiden Elektroden seien mit einer Elektrizitätsquelle, z. B. mit den beiden Polen einer galvanischen Batterie verbunden. Die erste Folge hiervon ist, dass die mit dem positiven Pole leitend verbundene Platinplatte sich +, die andere — ladet.

Infolge dieser Anhäufung freier Elektrizität auf den Elektroden wird nun auf die mit freier Elektrizität geladenen Ionen der Lösung eine elektrostatische Anziehung und Abstossung ausgeübt, und zwar werden die positiven Ionen von der negativen Elektrizität der Kathode angezogen und von der positiven der Anode abgestossen, so dass eine Kraft im Sinne der beigezeichneten Pfeile resultirt. Das Umgekehrte ist für die negativen Ionen der Fall und es resultirt hier eine Kraft von entgegengesetzter Richtung. Auf die elektrisch neutralen Moleküle wird eine derartige Kraft *nicht* ausgeübt.

Infolge dieses von der elektrischen Anziehung und Abstossung ausgeübten Zuges erfolgt nun eine Verschiebung der freien Ionen im Lösungsmittel und zwar wandern die positiven Ionen von der Anode zur Kathode und die negativen in entgegengesetzter Richtung. *Diese Wanderung der Ionen repräsentirt uns das, was wir einen galvanischen Strom in einem Elektrolyten nennen.*

Es erübrigt nun, die stoffliche Beschaffenheit der Ionen und elektrisch neutralen Moleküle zu bestimmen; bei der Elektrolyse von Salzsäure scheidet sich an der Kathode freier Wasserstoff, an der Anode freies Chlor aus; ersterer muss also positiv, letzteres negativ geladen sein. Wir sind so zu dem Ergebniss gelangt, dass in Wasser gelöster Chlorwasserstoff in positiv geladene Wasserstoffionen und negativ geladene Chlorionen dissociirt sein muss; als elektrisch neutrale Moleküle haben wir offenbar das unzersetzte HCl-Molekül anzusehen. Die gleiche Schlussfolgerung ist natürlich auf alle andern Elektrolyte zu übertragen. Zur Molekulargrösse der Ionen und zum Grade der elektrolytischen Dissociation gelangen wir mit Hülfe der früher entwickelten Prinzipien. In verdünnter Lösung ist der osmotische Druck des gelösten Chlorwasserstoffs, wie sich in quantitativer Uebereinstimmung auf verschiedenen

Wegen ergab, fast doppelt so gross als der Molekulargrösse dieses Gases entspricht, d. h. es müssen bei der Auflösung eines Moleküles desselben in Wasser zwei neue entstehen. Dies lässt sich nun nicht anders deuten, als dass die elektrolytische Dissociation

$$HCl = \overset{+}{H} + \overset{-}{Cl}$$

fast vollständig vor sich gegangen ist. Die Ionen der Salzsäure sind also einatomig. Da ausserdem bei jeder Scheidung von Elektrizität beide Elektrizitäten in äquivalenter Menge entstehen müssen, so muss auch hier die positive Ladung des Wasserstoffs ebenso gross sein, wie die negative des Chlors; ein Atom Wasserstoff und ein Atom Chlor sind elektrisch äquivalent. Hieraus ergibt sich eine wichtige Folgerung. Passirt eine bestimmte Elektrizitätsmenge unsere elektrolytische Zelle, so müssen elektrisch äquivalente Mengen der Ionen an den beiden Elektroden zur Ausscheidung gelangen, weil andernfalls eine ungeheure Anhäufung freier Elektrizität innerhalb des Stromkreises stattfinden würde, was unmöglich ist. Es muss also Wasserstoff und Chlor in elektrisch, oder, was dasselbe ist, in chemisch äquivalenter Menge an den Elektroden in Freiheit gesetzt werden. Schalten wir in den gleichen Stromkreis etwa eine mit Bromwasserstoffsäure gefüllte Zelle, so wird an den Kathoden der beiden elektrolytischen Zellen die gleiche Wasserstoffmenge, also an den Anoden eine äquivalente Menge von Chlor und Brom in Freiheit gesetzt, und ganz allgemein können wir sagen, dass von der gleichen Strommenge aus den verschiedensten Lösungen chemisch äquivalente Mengen der verschiedenen Ionen in Freiheit gesetzt werden müssen.

Dies Resultat bestätigt die Erfahrung nun bekanntlich in vollem Maasse; es ist ja nichts anderes als das von Faraday aufgestellte und experimentell auf das Genaueste geprüfte Grundgesetz der Elektrolyse.

Diejenigen Ionen, welche mit der gleichen Menge von Elektrizität geladen sind, wie das Wasserstoff- oder Chlorion, nennen wir einwerthige; Ionen, die mit der doppelten, dreifachen u. s. w. Elektrizitätsmenge behaftet sind, nennen wir demgemäss zwei-, dreiwerthige u. s. w.

Schwefelsäure z. B. weist in sehr verdünnter Lösung einen osmotischen Druck auf, der dreimal so gross ist als ihrer Konzentration und der Molekularformel H_2SO_4 entspricht; es lässt sich dies nicht anders deuten, als dass unter diesen Umständen aus einem Molekül drei neue entstanden sind, dass also die Dissociation im Sinne der Gleichung

$$H_2SO_4 = \overset{+}{H} + \overset{+}{H} + \overset{=}{SO_4}$$

fast vollständig vor sich gegangen ist. Das negative Ion SO_4 muss ebenso stark elektrisch geladen sein als die positiven Ionen, d. h. mit der doppelten Elektrizitätsmenge, als wie ein Wasserstoffion; wir deuten dies durch zwei darübergesetzte Striche an ($\overset{=}{SO_4}$).

Wir bezeichnen demgemäss das SO_4-Ion als ein zweiwerthiges, und die Schwefelsäure als zweibasisch, wie wir allgemein eine Säure, deren Molekül bei vollständiger Dissociation n Wasserstoffionen liefert, n-basisch nennen.

Ein einwerthiges Ion ist auch das Hydroxylion OH, welches negativ geladen ist; es entsteht bei der unter gewöhnlichen Umständen allerdings nur äusserst geringfügigen elektrolytischen Dissociation des Wassers

$$H_2O = \overset{+}{H} + \overset{-}{OH},$$

sowie bei der Dissociation der Basen, z. B. des Natrons

$$NaOH = \overset{+}{Na} + \overset{-}{OH}.$$

Basen, deren Molekül bei der Ionenspaltung nur ein Hydroxylion liefert, wie die obige, nennen wir entsprechend einsäurig; Basen, die wie Baryumhydroxyd

$$BaOH = \overset{++}{Ba} + \overset{-}{OH} + \overset{-}{OH}$$

zwei Hydroxylionen entstehen lassen, nennen wir demgemäss zweisäurig u. s. w.

Sehr beachtenswerth ist die Thatsache, dass das gleiche Ion mit verschiedenen Ladungen in der Lösung vorkommen kann. So ist das Eisenion, wenn es durch Dissociation des Eisensulfats

$$FeSO_4 = \overset{++}{Fe} + \overset{=}{SO_4}$$

entstanden ist, zweiwerthig und wenn es durch Dissociation des Eisenchlorids

$$FeCl_3 = \overset{+++}{Fe} + \overset{-}{Cl} + \overset{-}{Cl} + \overset{-}{Cl}$$

entstanden ist, dreiwerthig. Es ist also die elektrische Werthigkeit keine konstante Eigenschaft eines Elementes, sondern kann in einzelnen Fällen sprungweise wechseln; eine eingehendere Untersuchung dieses Wechsels der elektrischen Werthigkeit gewisser Elemente ist vielleicht der Angriffspunkt, von dem aus man zu einer tieferen Auffassung des Wechsels der Valenz und des Wesens der letzteren überhaupt wird gelangen können.

In der oben dargelegten Weise kann man fast immer durch Kombination von Leitungsvermögen und Molekulargewichtsbestimmung eines gelösten Elektrolyten die Frage nach Natur und Werthigkeit der Ionen mit Sicherheit beantworten.

Ausser der Beschaffenheit der Ionen ist ferner die Beantwortung der Frage, wie weitgehend der Zerfall der elektrisch neutralen Moleküle in der Lösung vor sich gegangen ist, wichtig. Die Kenntniss des Dissociationszustandes eines Elektrolyten ist deshalb von grösster Bedeutung, weil von dem Grade der elektrolytischen Dissociation auch noch viele andere Eigenschaften ausser Leitungsvermögen und osmotischem Druck, insbesondere die Betheiligung des gelösten Stoffes an chemischen Reaktionen abhängen, von welchem letzteren Punkte in der „Verwandtschaftslehre“ ausführlich die Rede sein wird. Den Grad der Dissociation, nämlich den Werth des Dissociationskoeffizienten, worunter wir das Verhältniss der Anzahl dissociirter Moleküle zur Gesammtzahl verstehen, können wir auf zwei von einander unabhängigen Wegen ermitteln, nämlich aus dem osmotischen Drucke und aus der Leitfähigkeit.

Betrachten wir ein g-Molekül (also z. B. 36,5 g HCl) des in einem beliebigen Volum Wasser gelösten Stoffes, und sei x der Dissociationskoeffizient, der seiner Bedeutung zufolge immer kleiner als eins sein muss. Dann wird durch die elektrolytische Dissociation, wenn ein Molekül beim Zerfall n Ionen liefert, die Zahl der im freien Bewegungszustande befindlichen Moleküle im Verhältniss $1 + (n - 1)\,x : 1$

vermehrt, und im gleichen Maasse muss auch der osmotische Druck zunehmen. Bezeichnet also P_0 den osmotischen Druck, wie er sich nach den Gasgesetzen ohne Berücksichtigung der Dissociation berechnet, und P den wirklich beobachteten, so wird

$$1 + (n-1)\,x = \frac{P}{P_0};\ x = \frac{P - P_0}{(n-1)\,P_0}.$$

Statt des Verhältnisses der osmotischen Drucke kann natürlich auch das der damit proportionalen Gefrierpunkts- oder Dampfspannungserniedrigungen gesetzt werden.

Aus dem Leitungsvermögen ergibt sich der Dissociationszustand gleichfalls in einfacher Weise. Denken wir uns aus zwei im Abstand von einem Decimeter einander parallelen, etwa aus Platin gefertigten und sehr ausgedehnten Elektroden einen elektrolytischen Trog gebildet. Darin befinde sich die Lösung, welche eine g-Molekel des betreffenden Elektrolyten enthalten und das Volum V Liter besitzen soll. Das Leitungsvermögen der Lösung unter diesen Umständen, der reziproke Werth des Widerstandes, den die Elektrizität beim Uebergange von einer Platinplatte zur andern zu überwinden hat, betrage λ; fügen wir nun mehr Wasser hinzu, so nimmt, wie die Erfahrung lehrt, die elektrolytische Dissociation zu, der Dissociationskoeffizient x nähert sich schliesslich der Einheit und das Leitungsvermögen konvergirt einem Grenzwerthe $\lambda\infty$ zu, den man häufig direkt experimentell bestimmen, fast immer jedoch mit Hülfe des weiter unten abgeleiteten Kohlrausch'schen Gesetzes von der unabhängigen Wanderung der Ionen theoretisch berechnen kann. Da nun das Leitungsvermögen unter sonst gleichen Umständen der Zahl der freien Ionen, somit in unserem Fall der Grösse x proportional sein muss, so wird

$$x = \frac{\lambda}{\lambda\infty}$$

und auf diese Weise der Grad der elektrolytischen Dissociation auf einem zweiten Wege bestimmbar. Die Grösse λ nennt man das „molekulare Leitungsvermögen“, einer Lösung vom Molekulargehalte $\frac{1}{V}$; $\frac{\lambda}{V}$ stellt uns das Leitungsvermögen im gewöhnlichen Sinne (z. B. auf Quecksilber bezogen) dar.

Ein neuer Prüfstein für die Richtigkeit der Hypothese von der elektrolytischen Dissociation ist also dadurch gewonnen, dass sich der Dissociationszustand auf diesen beiden unabhängigen Wegen natürlich gleich ergeben muss. Dies hat sich sowohl bei der ersten Berechnung des vorliegenden Beobachtungsmaterials durch Arrhenius[1]), sowie besonders bei der späteren genaueren experimentellen Prüfung[2]) im Grossen und Ganzen gut bestätigt. So ergibt sich z. B. aus der Gefrierpunktserniedrigung einer 0,1 normalen Chlorlithiumlösung, dass sie zu 94 %, aus der Messung des osmotischen Druckes mittelst Pflanzenzellen, dass sie zu 92 %, aus dem Leitungsvermögen, dass sie zu 85 % dissociirt ist; die Abweichungen überschreiten die Beobachtungsfehler nicht

---

[1]) O. **1.** 631 (1887).

[2]) Arrhenius, O. **2.** 491 (1888); van't Hoff und Reicher, O. **3.** 198 (1889).

merklich. Löst man 0,9 Moleküle Calciumnitrat in einem Liter, so ergibt sich auf den gleichen Wegen, dass aus 100 Molekülen 247, 248 und 246 durch den Zerfall in die drei Ionen Ca und $2\,NO_3$ entstanden sind; der Dissociationskoeffizient berechnet sich also fast übereinstimmend zu $\frac{2,47 - 1}{2} = 0,73$. Ferrocyankalium schliesslich, welches sich in fünf Ionen, 4 K und $FeCy_6$ spaltet, lieferte in 0,356 äquivalent normaler Lösung aus 100 elektrisch neutralen Molekülen 309 elektrisch neutrale Moleküle und Ionen nach Messung des osmotischen Druckes und 307 nach dem Leitungsvermögen.

Es ist ferner mit Hülfe der Theorie der elektrolytischen Dissociation gelungen, sich über eine ganze Reihe physikalischer Eigenschaften der Salzlösungen Rechenschaft zu geben. Die seit langem bekannte Erscheinung, dass die Eigenschaften der Salzlösungen sich durchgängig auf additive (S. 76) zurückführen lassen, stellt sich jetzt als nothwendige Folgerung jener Anschauung heraus. Die Volumvermehrung z. B., welche eine beliebige Wassermenge durch Auflösen einer g-Molekel eines binären Elektrolyten erfährt, ist gleich der Summe der beiden Volumvermehrungen, welche die Wassermenge durch Hinzuthun der positiven und der negativen Ionen des Elektrolyten erfährt, vorausgesetzt, dass man bei solchen Verdünnungen operirt, wo das Salz als vollkommen dissociirt anzusehen ist. Es folgt daraus, dass die Differenz der Volumzunahme, welche eine bestimmte Wassermenge durch Auflösen äquivalenter Mengen der Salze zweier Metalle mit der gleichen Säure erfährt, unabhängig von der Natur dieser Säure ist, und dass umgekehrt die Differenz der Volumvermehrungen, welche eine bestimmte Wassermenge durch Auflösen äquivalenter Mengen der Salze zweier Säuren mit dem gleichen Metalle erfährt, unabhängig von der Natur dieses Metalls ist, was beides durch die Messungen Bestätigung findet. Ebenso setzt sich die Absorption, welche das Licht beim Durchtritt durch eine Lösung eines Elektrolyten erfährt, zusammen aus derjenigen der positiven und der negativen Ionen; es folgt daraus z. B., dass die verdünnten Lösungen eines Salzes, welche ein gleiches gefärbtes Ion (wie Cu, Ni, CrO_3 u. s. w.) und ein beliebiges farbloses enthalten, in äquivalenten Mengen unabhängig von der Natur des letzteren gleiche Absorption besitzen müssen. Demgemäss sind in verdünnter Lösung alle Kupfersalze blau, alle Nickelsalze grün, alle Chromate gelb gefärbt u. s. w. Natürlich kann aber dasselbe Ion, wenn es die Zahl seiner elektrischen Aequivalente wechselt, auch andere Farbe annehmen; so ist das dreiwerthige Eisenion (z. B. im $FeCl_3$) gelb, das zweiwerthige (z. B. im $FeSO_4$) grün gefärbt.

Hittorf's Ueberführungszahlen und Kohlrausch's Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen. Kehren wir zur Betrachtung des Mechanismus der galvanischen Stromleitung zurück, so entsteht zunächst die Frage, mit welcher Geschwindigkeit bei gegebener Klemmspannung der Elektroden (Potentialdifferenz) und Dimensionen der elektrolytischen Zelle die Ionen im Lösungsmittel sich verschieben. Die Grösse der auf die Ionen wirkenden und von den Ladungen der Elektroden herrührenden Kraft ist unter gleichen äusseren Umständen offenbar für alle einwerthigen Ionen gleich gross, und zwar ist der auf die

positiven Ionen in der Richtung des Stromes ausgeübte Zug ebenso gross wie der auf die negativen in der entgegengesetzten Richtung ausgeübte Zug, und für n-werthige Ionen ist die treibende Kraft natürlich das n-fache.

Wohl aber wird der Reibungswiderstand der verschiedenen Ionen ihrer verschiedenen Beschaffenheit entsprechend variiren. Wir können mit grosser Wahrscheinlichkeit vorhersagen, dass dieser Reibungswiderstand ein ausserordentlich grosser sein wird; denn wenn wir beachten, wie langsam sich ein feiner in Wasser suspendirter Niederschlag zu Boden setzt und wie dies um so länger dauert, je feiner der Niederschlag ist, so werden so ausserordentlich kleine Partikelchen, wie es die Ionen sind, offenbar nur unter dem Einflusse enorm grosser Kräfte im Lösungsmittel sich mit merkbarer Geschwindigkeit verschieben.

Wir wollen nun unter Reibungswiderstand diejenige Kraft (ausgedrückt in Kilogramm-Gewicht), welche auf ein g-Ion (Molekulargewicht des Ions, ausgedrückt in Grammen) wirken muss, damit es sich mit einer Geschwindigkeit von 1 cm pro Sekunde gegen das Lösungsmittel verschiebt, und unter Beweglichkeit den reziproken Werth jener Kraft, d. h. die Geschwindigkeit, mit welcher ein g-Ion unter dem Einflusse eines Zuges = 1 kg Gewicht sich verschiebt, verstehen. Betrachten wir der Einfachheit willen einen binären, aus zwei einwerthigen Ionen kombinirten Elektrolyten, und denken wir uns durch die elektrolytische Zelle die Elektrizitätsmenge E hindurchgeschickt, so erfolgt der Transport derselben in der Weise, dass einerseits die positiven Ionen in Richtung des Stromes und die negativen in der entgegengesetzten im Lösungsmittel sich verschieben, und es muss, wenn wir durch die elektrolytische Zelle an beliebiger Stelle einen zur Stromesrichtung senkrechten Querschnitt legen, die von den positiven Ionen in Richtung des Stromes plus der von den negativen Ionen in entgegengesetzter Richtung mitgeführte Elektrizität gleich E sein.

Bezeichnen wir mit U und V die Beweglichkeiten der positiven und negativen Ionen, so werden sich ihre Geschwindigkeiten, da sie in jedem Augenblicke während des Durchganges von Elektrizität unter dem Einflusse gleicher Kräfte stehen, wie die Beweglichkeiten verhalten; also erfolgt der Transport der Elektrizitätsmenge E in der Weise, dass durch einen beliebigen Querschnitt des Elektrolyten

$$E \frac{U}{U + V} \text{ positive Ionen}$$

in der Richtung des Stromes, und

$$E \frac{V}{U + V} \text{ negative Ionen}$$

in der entgegengesetzten wandern. Nun scheiden sich an der Kathode E Aequivalente + Elektrizität in Gestalt positiver Ionen aus und verschwinden aus der Lösung, indem sie (natürlich elektrisch neutral) als Gas entweichen oder als Metall sich auf der Elektrode niederschlagen; $E \frac{U}{U + V}$ sind durch Ionenwanderung hinzugekommen; also müssen wir nach Beendigung des Versuches bei der in der Nähe der Kathode befindlichen Lösung eine Konzentrationsabnahme vorfinden, welche einer

Entziehung von $E \frac{V}{U + V}$ der Kationen, oder da nach Obigem die gleiche Menge negativer Ionen durch Wanderung hinweggeführt sind, von $E \frac{V}{U + V}$ Aequivalenten des Elektrolyten entspricht. In ganz analoger Weise ergibt sich, dass die Flüssigkeit in der Nähe der Anode um $E \frac{U}{U + V}$ Aequivalente des Elektrolyten ärmer geworden sein muss.

Es kommt nun häufig der Fall vor, dass die ausgeschiedene Menge von Anion oder Kation sekundär auf die Lösung oder das Metall der Elektrode einwirkt. Elektrolysiren wir Chlorkalium, so bleibt das von der durch die Zelle hindurchgeschickten Elektrizitätsmenge E niedergeschlagene Kalium nicht auf der Kathode haften, sondern reagirt in der bekannten Weise (Bildung von Kaliumhydroxyd mit Entwickelung von Wasserstoff) auf das Lösungsmittel; elektrolysiren wir Silbernitrat zwischen Silberelektroden, so entweichen nicht die an der Anode in Freiheit gesetzten E Aequivalente NO_3, sondern reagiren auf das Metall der Elektrode, um die entsprechende Menge von Silbernitrat zu bilden u. s. w. Hierdurch werden natürlich die Konzentrationsänderungen an den Elektroden in entsprechender, aber in jedem einzelnen Falle leicht zu berechnender Weise geändert.

Das eingehende Studium dieser durch die Wanderung der Jonen bedingten Konzentrationsänderungen, sowie ihre theoretische Deutung in dem oben mitgetheilten Sinne verdankt man Hittorf[1]), dessen Arbeiten für die Auffassung der Elektrolyse wie für die Theorie der Lösungen überhaupt von grundlegender Bedeutung geworden sind. Mit Hittorf bezeichnen wir die durch das Experiment direkt bestimmbaren Verhältnisszahlen

$$n = \frac{U}{U + V} \quad \text{und} \quad 1 - n = \frac{V}{U + V}$$

als „Ueberführungszahlen des Kations und Anions“.

Die Berechnung der absoluten Zahlenwerthe der Ionenbeweglichkeiten und ihrer reziproken Werthe, der Reibungswiderstände, gelang Friedrich Kohlrausch[2]); wir führen die Ableitung unter Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociation durch.

Das Leitungsvermögen der Lösung eines binären Elektrolyten ist um so grösser, je mehr freie Ionen in ihr enthalten sind und je grösser die Beweglichkeit der letzteren ist; da die vom Anion und Kation transportirte Elektrizitätsmengen einzeln ihren Beweglichkeiten direkt proportional sind, so muss das Leitungsvermögen ihren Summen proportional sein. Es ist also die spezifische Leitfähigkeit k einer Lösung, die im Liter c g-Molekeln des Elektrolyten enthält,

$$k = x c F (U + V),$$

wenn x den Dissociationsgrad bei der betreffenden Konzentration bedeutet. F ist ein Proportionalitätsfaktor, der von den gewählten Maasseinheiten abhängt; setzen wir

---

[1]) P. A. **89.** 177; **98.** 1; **103.** 1; **106.** 337.
[2]) Wied. A. **6.** 1 (1879); **26.** 213 (1885).

$$u = FU \text{ und } v = FV$$

und nehmen wir die Lösung genügend verdünnt an, so dass völlige Dissociation eingetreten und $x = 1$ geworden ist, so wird

$$k = c(u + v).$$

Nun ist $\frac{k}{c} = \lambda$, welche Grösse wir S. 100 als „molekulare Leitfähigkeit“ bezeichnet haben, und indem wir beachten, dass u und v den oben eingeführten Grössen U und V proportional sind, erhalten wir die drei Gleichungen:

$$\lambda = u + v;\ u = n\lambda;\ v = (1 - n)\lambda,$$

welche der Ausdruck des Kohlrausch'schen Gesetzes der unabhängigen Wanderung der Ionen sind; sie sagen zunächst aus, dass das molekulare Leitungsvermögen eines binären Elektrolyten gleich der Summe der Leitungsvermögen der beiden Ionen, also eine additive Eigenschaft ist, dass ferner zwischen Leitungsvermögen und Ueberführungszahl eine innige Beziehung besteht, dergestalt, dass man aus der Kenntniss der Ueberführungszahl eines Elektrolyten die Ueberführungszahlen der übrigen aus dem Leitungsvermögen berechnen kann.

Diese Regeln gelten für völlig dissociirte Elektrolyte, bleiben aber auch, wie man sich leicht überzeugen kann, beim Vergleiche von in demselben Dissociationszustande befindlichen Elektrolyten bestehen; als Kohlrausch sein Gesetz ableitete, kannte man noch nicht den Unterschied zwischen den leitenden Molekülen (freien Ionen) und inaktiven Molekülen eines Elektrolyten und so fand denn Kohlrausch bei Prüfung seines Gesetzes an den von ihm gemessenen Leitfähigkeiten und den von Hittorf früher bestimmten Ueberführungszahlen in allen den Fällen gute Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch, wo er in gleichem Dissociationszustande befindliche Elektrolyte verglich, in den andern jedoch ganz entschiedene Abweichungen. Erst Arrhenius klärte letztere dahin auf, dass, wie aus obiger Ableitung ersichtlich, nothwendig die Gültigkeit von Kohlrausch's Gesetz bei Vergleich von verschieden stark in die Ionen dissociirten Elektrolyten aufhören muss. Neuerdings zeigte dann eine eigens zu diesem Zwecke angestellte Experimentaluntersuchung [1]), welche das Leitungsvermögen und die Ueberführungszahlen verdünnter Silbersalze betraf, die sehr genaue Gültigkeit der Kohlrausch'schen Beziehung zwischen Ueberführungszahl und Leitungsvermögen, wenn beide Grössen sich auf vollständig dissociirte Elektrolyte beziehen.

In der folgenden Tabelle sind für eine Anzahl Ionen die Beweglichkeiten aufgeführt; die Zahlen beziehen sich auf 18°:

	K	NH_4	Na	Li	Ag	H
$u \times 10^7 =$	61	58	42	28	51	315

	Cl	Br	J	NO_3	ClO_3	$C_2H_3O_2$	OH
$v \times 10^7 =$	63	64	64	57	51	31	166.

Mit der Temperatur steigen die Zahlen um etwa 2% pro Grad an; der Temperaturkoeffizient ist um so kleiner, je grösser die Beweg-

[1]) M. Loeb u. W. Nernst, O. 2. 948 (1888).

lichkeiten sind, so dass also mit zunehmender Temperatur die Unterschiede der Beweglichkeiten verschiedener Ionen immer kleiner werden. Aus obigen Zahlen berechnen wir z. B. die molekulare Leitfähigkeit von Chlorkalium bei grosser Verdünnung zu 124×10^{-7} und seine Ueberführungszahl zu 0,51, während das Experiment die Zahlen 122×10^{-7} und 0,51 lieferte. Die grosse praktische Bedeutung des Gesetzes besteht darin, dass wir den Grenzwerth des molekularen Leitungsvermögens bei unendlicher Verdünnung auch bei solchen Elektrolyten sicher berechnen können, bei denen wir mit dem Experiment ihn nicht zu erreichen vermögen. So können wir beim Chlorkalium diesen Grenzwerth ziemlich sicher extrapoliren, nicht aber z. B. beim Ammoniak, wie folgende Tabelle lehrt:

Konzentration . . . . . =	1,0	0,1	0,01	0,001	g-Aequivalente pro Liter
Mol. Leitfähigkeit von KCl =	92	105	115	119	$\times 10^{-7}$
„ „ „ NH_3 =	0,84	3,1	9,2	26	$\times 10^{-7}$

Beim Chlorkalium werden wir nicht im Zweifel sein, dass λ_∞ von 122×10^{-7} nur wenig verschieden sein kann. Ammoniak hingegen ist bei den Verdünnungen, wo die Messungen bereits sehr unsicher zu werden anfangen, noch viel zu weit von völliger Dissociation entfernt, um konstantes molekulares Leitungsvermögen anzunehmen. Aus Kohlrausch's Gesetz aber berechnen wir mit voller Sicherheit

$$\lambda_\infty = 58 + 166 = 224 \times 10^{-7}$$

als Grenzwerth des molekularen Leitungsvermögens bei sehr grosser Verdünnung.

Die Rechnung, mittelst welcher Kohlrausch von dem molekularen Leitungsvermögen u und v des Kations und Anions zu den absoluten Ionenbeweglichkeiten U und V gelangte, kann hier im Einzelnen nicht durchgeführt, sondern nur in ihrem Gange angedeutet werden. Wenn wir durch einen Elektrolyten einen Strom von bekannter Stärke fliessen lassen, so können wir aus dem spezifischen Leitungsvermögen und Dimensionen des Elektrolyten das Potentialgefälle in ihm und somit die auf die Ionen ausgeübte Kraft in absolutem Maasse berechnen; aus der Ueberführungszahl des Elektrolyten erhalten wir das Verhältniss der positiven Ionen, die im Sinne des Stromes, zu den negativen, die im entgegengesetzten Sinne während einer gleichen Zeit durch einen Querschnitt wandern; die Gesammtsumme beider ist durch die Stromstärke gegeben. Da wir ferner aus der Konzentration und dem Dissociationskoeffizienten die Gesammtmenge des in Bewegung gesetzten Elektrolyten kennen, so übersieht man, dass man auch die absolute Geschwindigkeit berechnen kann, mit der die positiven und negativen Ionen im Lösungsmittel sich verschieben. Aus dem Verhältniss der auf die Ionen ausgeübten Kraft zu ihrer infolge dieser Kraft ertheilten Geschwindigkeit erhalten wir den Reibungswiderstand.

Man findet so den Reibungswiderstand von Kation bezw. Anion

$$K = \frac{1}{u} \text{ bezw. } \frac{1}{v} \; 0{,}892 \times 10^4 \text{ kg-Gewicht.}$$

Um also ein g-Ion Kalium (= 39 g) in wässeriger Lösung mit der Geschwindigkeit von 1 cm pro Sekunde bei 18° im Wasser zu ver-

schieben, bedarf es eines Zuges von $\frac{0,892 \times 10^4}{63 \times 10^{-7}} = 1,42 \times 10^9$ kg-Gewicht, also des Aufwandes einer ganz ungeheuren Kraft.

Die Auffassung, dass die in wässeriger Lösung befindlichen und galvanisch leitenden Stoffe in ihre Ionen mehr oder weniger zerfallen sind, wird somit durch die Erscheinungen und Gesetze der Elektrolyse nach jeder Richtung hin unterstützt; die Anwendung der von van't Hoff auf die Lösungen übertragenen Regel Avogadro's lässt sich auch für die Elektrolyte vollständig durchführen.

Die Schwierigkeiten, auf welche man hier anfänglich stiess, erinnern an diejenigen, welche einst die abnormen Dampfdichten der Durchführung der Regel Avogadro's für alle Gase boten. Hier wie dort zögerte man, einen Zerfall von Verbindungen auzunehmen, welche durch starke Affinitätskräfte zusammengehalten schienen; in beiden Fällen aber stellte sich schliesslich heraus, dass die Scheu vor der konsequenten Durchführung einer wohlbewährten Hypothese eine unberechtigte war, und in beiden Fällen wurden die Erscheinungen, welche der Hypothese verhängnissvoll zu werden drohten, nämlich die abnormen Dampfdichten des Salmiaks und verwandter Stoffe und die abnormen Gefrierpunkts- und Dampfdruckerniedrigungen der Salze in wässeriger Lösung, zu einer mächtigen Stütze jener, indem sie zu neuer wichtiger Bereicherung unserer Erkenntniss, der Lehre der Dissociation der Gase und der elektrolytischen Dissociation, führten.

In der Verwandtschaftslehre werden wir sehen, wie beide Arten von Dissociationen identischen Gesetzen unterliegen; hier sei aber auf einen wesentlichen Unterschied beider Erscheinungen (allerdings nur quantitativer Natur) aufmerksam gemacht. Lassen wir ein im Dissociationszustande befindliches Gas aus enger Oeffnung effundiren, so gelingt es, die Zersetzungsprodukte infolge ihrer verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeit theilweise von einander zu trennen; beim Salmiakdampf z. B. vermögen die leichteren Ammoniakmoleküle den schwereren Chlorwasserstoffmolekülen voranzueilen und man findet, dass das Effusat alkalisch und der Rückstand sauer reagirt. Aehnlich könnte man nun auch erwarten, dass man durch Diffusion die Zersetzungsprodukte eines elektrolytisch dissociirten Stoffes von einander trennen könnte und es findet der analoge Vorgang in der That statt, aber nur in ganz verschwindendem Maasse; hier zeigt sich eben der charakteristische Unterschied zwischen beiden Arten von Dissociationen, welcher darin besteht, dass bei der einen die Dissociationsprodukte entgegengesetzt elektrisch geladen sind, bei der andern aber nicht. Die nähere Betrachtung des Vorganges hat zu einer neuen Auffassung über die Diffusion von Elektrolyten in wässeriger Lösung geführt, auf welche im folgenden Abschnitt eingegangen wird.

Theorie der Diffusion. Es wurde bereits oben darauf hingewiesen und sei hier aufs Neue betont, dass schon die bekannte Erscheinung, wonach in einer sich selbst überlassenen Lösung der gelöste Stoff von Orten höherer zu solchen niederer Konzentration wandert, zu der Konsequenz führt, dass bei einer Verdünnung einer Lösung äussere Arbeit gewonnen werden kann. Der osmotische Druck, welchen wir als rechnerisch bequem zu handhabendes Hülfsmittel kennen gelernt haben,

um diese Arbeit berechnen zu können, muss umgekehrt auch maassgebend für obige Erscheinung sein, welche unter dem Namen der „Hydrodiffusion" oder kurzweg „Diffusion" allgemein bekannt ist und in vielen Vorgängen der unbelebten Natur wie besonders des thierischen und pflanzlichen Organismus eine hervorragende Rolle spielt.

Dieselbe ist in ihrer Allgemeinheit von Parrot (1815) entdeckt, von Graham[1]) aber erst zum Gegenstande gründlicher Untersuchungen gemacht worden, welche sich vorwiegend auf wässerige Lösungen bezogen; es ergab sich, dass das Diffusionsvermögen mit der Natur des gelösten Stoffes variirt und in allen Fällen mit zunehmender Temperatur stark anwächst. Spätere Untersuchungen lehrten, dass sich für den Vorgang der Diffusion ein einfaches Grundgesetz aufstellen lässt, welches zu dem von Fourier für die Leitung der Wärme aufgestellten in völliger Analogie steht; es sagt aus, dass die treibende Kraft, welche den gelösten Stoff von Orten höherer zu solchen niederer Temperatur hinführt, und somit auch die Geschwindigkeit, mit welcher der gelöste Stoff im Lösungsmittel wandert, dem Konzentrationsgefälle proportional ist; es ist dies Grundgesetz, welches eine völlige mathematische Beschreibung des Diffusionsvorganges ermöglicht, zuerst wohl von Berthollet[2]) vermuthet, dann aber unabhängig später von Fick[3]) von neuem aufgestellt und einer eingehenden theoretischen wie experimentellen Prüfung unterzogen worden. Im Sinne obigen Gesetzes ist die Salzmenge dS, welche in der Zeit dz durch den Querschnitt q eines Diffusionscylinders wandert, wenn an der Stelle x desselben im ganzen Querschnitt die Konzentration c, an der Stelle $x + dx$ aber $c + dc$ beträgt

$$dS = - D q \frac{dc}{dx} dz;$$

D bedeutet eine dem gelösten Stoffe eigenthümliche Konstante, den sogenannten Diffusionskoeffizienten. Ueber die Natur der treibenden Kräfte sagt das Fick'sche Gesetz nichts aus; es ist lediglich formaler Natur. Uebrigens hat die spätere eingehendere Prüfung desselben[4]) zu dem Resultate geführt, dass es nur annähernde Gültigkeit insofern beanspruchen darf, als der Diffusionskoefficient im allgemeinen mit der Konzentration sich mehr oder minder ändert.

In der Tabelle S. 108 sind die Werthe des Diffusionskoeffizienten D aufgeführt, welche die daneben stehenden Stoffe in verdünnter wässeriger Lösung bei den angeführten Temperaturen besitzen; sie sind sämmtlich den Messungen von Scheffer entnommen, dem wir die genauesten Untersuchungen hierüber verdanken, und geben die Anzahl g gelöster Substanz an, welche an einem Tage durch den Querschnitt eines Quadratcentimeters wandern würden, wenn zwei um 1 cm abstehende Querschnitte die Konzentrationsverschiedenheit 1 (g im ccm) aufweisen würden.

Was die Aenderung des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur betrifft, so stimmen alle bisherigen Messungen darin überein, dass sie sich für die Säuren und Basen nach der Formel

$$D_t = D_{18}(1 + 0{,}024[t - 18])$$

[1]) L. A. **77.** 56 u. 129 (1851); **80.** 197 (1851).
[2]) Essai de statique chimique. Paris 1803. I. Th. 4. Kap.
[3]) P. A. **94.** 59 (1855).
[4]) Vergl. besonders Scheffer, O. **2.** 390 (1888).

	t	D		t	D
Chlorwasserstoff	0°	1,4	Chlorammonium . . .	17,5°	1,31
„	11°	1,84	Chlorkalium	9°	0,66
Salpetersäure	9°	1,75	Chlorbaryum	8°	0,65
Schwefelsäure	7,5°	1,04	Kaliumnitrat	7°	0,92
Essigsäure	14°	0,81	Natriumnitrat	13°	0,90
Kali	13,5°	1,66	Silbernitrat	7,5°	0,90
Natron	8°	1,06	Bleinitrat	12°	0,70
Ammoniak	4,5°	1,06	Harnstoff	7,5°	0,81
Chlornatrium	6°	0,75	Chloralhydrat	9°	0,55
			Mannit	10°	0,38

und für die Salze (vermuthlich auch für die Nichtelektrolyte) nach der Formel

$$D_t = D_{18}(1 + 0{,}026[t - 18])$$

berechnen lässt.

Die Theorie der Diffusionserscheinungen auf Grund der modernen Lösungstheorie ist vom Verfasser[1]) entwickelt worden. Betrachten wir zunächst die Diffusion eines Nichtelektrolyten, z. B. des Rohrzuckers, in Wasser; schichten wir eine Lösung von reinem Wasser über eine Lösung von Rohrzucker, so beginnt alsbald der gelöste Zucker von Orten höherer zu solchen niederer Konzentration zu wandern und dieser Vorgang erreicht erst dann sein Ende, wenn die Konzentrationsunterschiede völlig ausgeglichen sind. Es kommt hierbei offenbar die gleiche Expansivkraft des gelösten Stoffes zur Wirkung, welche wir als osmotischen Druck kennen gelernt haben und der Vorgang ist seinem Wesen nach vollkommen dem Ausgleiche der Dichtigkeitsänderungen ähnlich, welche durch irgend eine Ursache in Gasen erzeugt sind, und zwar sind die wirkenden Kräfte unter entsprechenden Umständen auch von gleicher Grösse. Trotzdem stellt sich in einem Gase Gleichheit der Dichte sehr schnell her, während der gelöste Stoff nur äusserst langsam und träge sich verschiebt; der Grund hievon ist darin zu suchen, dass der Bewegung der Gasmoleküle sich äusserst geringe, derjenigen der in Lösung befindlichen enorm grosse Reibungswiderstände entgegenstellen.

Die Gültigkeit des Fick'schen Gesetzes ergibt sich daraus, dass die treibenden Kräfte, die von Druckunterschieden herrühren, dem Konzentrationsgefälle proportional sind. Da wir aus den Gesetzen des osmotischen Druckes aber ausserdem die absolute Grösse der treibenden Kräfte berechnen und die Diffusionsgeschwindigkeit direkt messen können, so wird es möglich, die Reibungswiderstände, welche die gelösten Stoffe bei ihrer Bewegung im Lösungsmittel erfahren, im absoluten Maasse zu berechnen. Bei Durchführung der entsprechenden Rechnung gelangt man für den Reibungswiderstand K zu der Formel

$$K = \frac{1{,}99}{D} \times 10^9(1 + 0{,}00367\,t),$$

worin D den bei der Temperatur t gemessenen Diffusionskoeffizienten bedeutet. Für Rohrzucker berechnet sich z. B. K bei 18° zu $4{,}7 \times 10^9$ kg

[1]) Nernst, O. 2. 613 (1888).

Gewicht, d. h. um eine g-Molekel Rohrzucker (= 342 g) mit der Geschwindigkeit von 1 cm pro Sekunde im Lösungsmittel (Wasser) zu verschieben, bedarf es dieses enormen Zuges. Für das Kaliumion ergab sich die entsprechende Grösse oben zu $1{,}42 \times 10^9$ kg Gewicht und wir finden also das Resultat, dass es einer etwa dreimal so grossen Kraft bedarf um ein Rohrzuckermolekül wie um ein Kaliumion mit der gleichen Geschwindigkeit in der Lösung zu bewegen, was in Anbetracht des viel komplizirteren Baues des ersteren ja nicht unwahrscheinlich ist.

Komplizirter liegen die Verhältnisse bei der Diffusion eines Elektrolyten, der in Lösung als ein Gemisch von elektrisch neutralen (normalen) Molekülen und freien Ionen anzusehen ist. Beschränken wir uns auf den Fall, dass der Elektrolyt vollständig dissociirt sei, dass wir also eine hinreichend verdünnte Lösung vor uns haben, und bringen wir etwa zwei derartige Salzsäurelösungen verschiedener Konzentration in Berührung. Dann wird auf das positiv geladene Wasserstoffion und auf das negativ geladene Chlorion die gleiche vom Gefälle des osmotischen Druckes herrührende Kraft ausgeübt werden, welche sie von Orten höherer zu Orten niederer Konzentration hinführt. Nun besitzt aber, wie wir aus dem Leitungsvermögen wissen, das Wasserstoffion die grössere Beweglichkeit als das Chlorion; es wird jenes dementsprechend dem letzteren voraneilen und somit thatsächlich eine theilweise Scheidung der beiden Ionen vor sich gehen.

Diese kann aber nur in unwägbarer Menge erfolgen. Denn dadurch, dass die verdünntere Lösung einen Ueberschuss an H-Ionen, die konzentrirtere einen Ueberschuss an Cl-Ionen erhält, wird jene positiv, diese negativ elektrisch geladen. Infolge dieser elektrischen Ladungen entsteht aber eine elektrostatische Kraftwirkung, welche das H-Ion von Orten niederer zu solchen höherer und das Cl-Ion von Orten höherer zu solchen niederer Konzentration hintreibt; es wird hierdurch die Diffusion der H-Ionen verlangsamt, diejenige der Cl-Ionen beschleunigt und der stationäre Zustand muss offenbar der sein, dass beide Ionen mit gleicher Geschwindigkeit diffundiren. Eine Scheidung derselben findet also nur im ersten Augenblicke und wegen der grossen elektrostatischen Kapazität der Ionen nur in unwägbarer Menge statt; *die Zersetzungsprodukte der elektrolytischen Dissociation lassen sich durch Diffusion nicht wie die der gewöhnlichen Dissociation in merkbarer Weise von einander trennen.* Es gelingt dies hingegen leicht, wenn wir die bei der Diffusion entstehenden elektrostatischen Ladungen entfernen, d. h. wenn wir die Lösung *elektrolysiren.*

Die weitere mathematische Behandlung der angedeuteten Betrachtungen hat dazu geführt, einerseits die Diffusion der Salze, andrerseits die in Elektrolyten wirksamen elektromotorischen Kräfte[1]) aus den Gasgesetzen und Ionen-Beweglichkeiten zu berechnen, und haben sich die gefundenen Formeln in überraschender Uebereinstimmung mit der Erfahrung ergeben. Es lässt sich der Diffusionskoeffizient D eines vollkommen dissociirten Elektrolyten, dessen Kation und Anion bei der

---

[1]) Nernst, O. **4.** 129 (1889). Vergl. auch Planck, Wied. A. **39.** 561 und **40.** 561 (1890).

Temperatur t die Beweglichkeit u und v besitzen möge, aus folgender Formel berechnen:

$$D = \frac{u v}{u + v} 0{,}0477 (1 + 0{,}00366 [t - 18]) \times 10^7.$$

Kinetische Theorie des osmotischen Druckes. Die Identität der Gesetze, welchen der osmotische Druck und der Gasdruck gehorchen, legt die Auffassung nahe, dass beide auch ihrem Wesen nach identisch sind. Nun haben wir im Sinne der kinetischen Gastheorie den Druck, welchen ein Gas auf die Wände seiner Umhüllung ausübt, als durch den Anprall der mit grosser Geschwindigkeit hin- und herfahrenden Moleküle erzeugt uns vorzustellen; ähnlich werden wir zur Vermuthung geführt, dass auch der osmotische Druck hervorgebracht ist durch die Stösse, welche die in Lösung befindlichen Moleküle auf die freie Oberfläche der Flüssigkeit und auf die halbdurchlässige Wand, welche Lösung und reines Lösungsmittel scheidet, ausüben.

In der That bietet es keine Mühe, die Erscheinungen der Osmose und der Diffusion in dieser Weise qualitativ abzuleiten[1]); aber die quantitative Herleitung der Gesetze, welchen der osmotische Druck unterworfen ist, hat bisher in einwandsfreier Weise noch nicht erbracht werden können. Bei dem grossen Interesse, welches die Frage bietet, sei wenigstens kurz auf die Schwierigkeiten hingewiesen, welche ihrer Antwort sich entgegenstellen.

Vergegenwärtigen wir uns mittelst Fig. 5 die osmotische Versuchsanordnung. Von den in Lösung L befindlichen, im osmotischen Becher abgeschlossenen Molekülen des gelösten Stoffes haben wir im Sinne der kinetischen Anschauungsweise anzunehmen, dass sie sich mit der gleichen durchschnittlichen Geschwindigkeit bewegen, wie sie Moleküle gleicher Grösse bei der gleichen Temperatur im gasförmigen Zustande besitzen. Diese Annahme ist um so begründeter, als ja auch den Molekülen des Lösungsmittels selber wie aller Flüssigkeiten im Sinne der so erfolgreich durchgeführten Theorie von van der Waals jene Geschwindigkeit zukommt, und die Moleküle des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels kaum anders im Wärmegleichgewicht sich befinden können als wenn die lebendigen Kräfte der fortschreitenden Bewegung beider gleich gross sind, wie es der obigen Annahme entspricht. Die Moleküle des gelösten Stoffes werden also in einer hin- und herfahrenden Bewegung sich befinden und ebenso wie die Moleküle eines Gases zickzackförmige Bahnen beschreiben; nur werden die „freien Weglängen“, nämlich die geraden Stücke der Zickzackbahn, in der Lösung sehr viel kürzer sein wie im Gaszustande, weil die gelösten Moleküle nicht nur untereinander, sondern gleichzeitig auch, und zwar dies ausserordentlich viel häufiger, mit den Molekülen des Lösungsmittels kollidiren. Indem nun die Moleküle des gelösten Stoffes an die Oberfläche der Lösung, welche theils von der halbdurchlässigen Wand, theils von der freien Oberfläche der Lösung gebildet wird, anstossen und reflektirt werden, resultirt ein allseitig ausgeübter Druck; da durch die halbdurchlässige Wand das Lösungsmittel freien Durchgang findet, muss diesem Drucke, welcher von dem Bom-

[1]) Riecke, O. **6.** 564 (1890).

bardement der in Lösung befindlichen Moleküle gegen die Begrenzungsflächen derselben herrührt, in der Weise nachgegeben werden, dass das Lösungsmittel in die osmotische Zelle eintritt und somit die Lösung im Steigrohre gehoben wird, bis der hydrostatische Gegendruck der gehobenen Lösung diesem Drucke das Gleichgewicht hält.

Während auf diese Weise das Vorhandensein des osmotischen Druckes anschaulich und einfach erklärt wird, bietet die Ableitung des Gesetzes, wonach derselbe ebensogross ist, wie der Gasdruck unter den entsprechenden Umständen, gewisse Schwierigkeiten. Unter den Annahmen, dass das von den Molekülen des Lösungsmittels eingenommene Volum gegen das Gesammtvolum der Lösung verschwindend und letzteres an dem Zustandekommen des osmotischen Drucks unbetheiligt ist, ergibt sich zwar ohne Weiteres aus der Gleichheit der molekularen Geschwindigkeiten der im Gaszustande und in Lösung befindlichen Moleküle auch die Gleichheit des von beiden ausgeübten kinetischen Druckes und es lassen sich, wie von Riecke[1]) gezeigt worden ist, nicht nur die Erscheinungen der Hydrodiffusion und der elektrolytischen Leitung auf diesem Wege molekulartheoretisch begründen, sondern auch die „freien Weglängen" der gelösten Stoffe im absoluten Maasse berechnen. Allein nach den Anschauungen von van der Waals und den Zahlenwerthen der Volumkorrektion (S. 45) ist bei Flüssigkeiten der von den Molekülen selber eingenommene Raum durchaus nicht gegen den Gesammtraum zu vernachlässigen, und der Spielraum, welcher der freien Bewegung der gelösten Moleküle geboten wird, würde hiernach nur ein Bruchtheil des Gesammtvolums der Lösung sein. Dieser Umstand würde dahin wirken müssen, dass der osmotische Druck gelöster Stoffe nicht unbeträchtlich grösser ist als der Gasdruck. Ob der van der Waals'schen „Volumkorrektion" eine andere Bedeutung zuzuschreiben sein wird, oder ob die Rolle des Lösungsmittels beim Zustandekommen des osmotischen Druckes eine andre ist, als bisher angenommen, ob schliesslich überhaupt die kinetische Betrachtungsweise hier zur völligen Erklärung der beobachteten Erscheinungen ausreichend sein wird, das sind Fragen, deren Beantwortung erst von der Zukunft zu erwarten ist.

Feste Lösungen (van't Hoff[2]). Es sind auch in festem Aggregatzustande homogene Gemische verschiedener Substanzen bekannt, die durch gegenseitige molekulare Durchdringung entstanden gedacht werden müssen. Wahrscheinlich gehören hiezu viele Metalllegierungen, zweifellos aber die sogenannten „isomorphen Gemenge" (vergl. S. 73). Jedoch ist die Fähigkeit fester Körper, sich zu einem homogenen Stoffe zu mischen, sicherlich eine sehr begrenzte und relativ seltene Erscheinung; während Gase sich unter allen Umständen in allen Verhältnissen mischen, Flüssigkeiten sich häufig gegenseitig nur in beschränktem Maasse lösen, besitzen nur äusserst selten feste Stoffe die Fähigkeit in allen Verhältnissen zusammenzukrystallisiren, und wo dies der Fall ist, sprechen gewöhnlich andere Gründe dafür, dass sie chemisch einander sehr ähnliche sind.

Betrachten wir wieder den einfachsten Fall, dass von den zwei

---

[1]) l. c.

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **5.** 322 (1890).

zu einem homogenen Systeme gemischten Stoffen einer im grossen Ueberschuss vorhanden ist, dass wir also eine „verdünnte feste Lösung" vor uns haben. Die Frage liegt nahe, ob auch hier der gelöste Stoff unter einem bestimmten Partialdrucke steht, wie bei flüssigen Lösungen. Der direkte Nachweis, welcher dort mittelst halbdurchlässiger Wände gelang, ist natürlich bei einem starren System unmöglich; allein die Fähigkeit der in festen Systemen gelösten Stoffe, sich durch Diffusion zu verbreiten, spricht deutlich und zweifellos für eine Expansivkraft derselben, welche als eine dem osmotischen Drucke vergleichbare anzusehen ist.

Auf das Diffusionsvermögen fester Körper lassen nämlich mehrere Thatsachen schliessen; in Platin oder Palladium gelöster Wassertoff verbreitet sich allmählich durch das ganze Metall; Kohlenstoff dringt in heisses Eisen ein und vermag Porzellantiegel zu durchwandern; nach Versuchen von Spring wirkt festes Baryumsulfat und Natriumkarbonat bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes auf einander ein, was ohne gegenseitige molekulare Durchdringung kaum möglich erscheint; schliesslich spricht die Beobachtung, dass viele feste Stoffe elektrolytisch leiten, für die Möglichkeit der Diffusion fester Stoffe, weil nach dem Früheren (S. 109) Ionentransport und Diffusionsvermögen im engsten Zusammenhange stehen.

Gibt man die Fähigkeit der Diffusion und damit die Existenz eines Partialdruckes zu, welcher die gelöste Substanz auch in festen Systemen von Orten höherer zu solchen niederer Konzentration treibt, so lässt es sich durch thermodynamische Betrachtungen als im höchsten Maasse wahrscheinlich nachweisen, dass dieser treibende Partialdruck genau den gleichen Gesetzen gehorcht wie der osmotische Druck flüssiger Lösungen, nämlich den Gasgesetzen. Alle die für die gewöhnlichen Lösungen abgeleiteten Gesetze lassen sich auf die festen übertragen, somit auch die Methoden der Molekulargewichtsbestimmung. Wenn nun auch die praktische Ausführung dieser Methoden erst von der Zukunft zu erhoffen ist, so lässt sich wohl ohne prophetischen Blick bereits jetzt schon vorhersagen, dass der weitere Ausbau von van't Hoff's Theorie der festen Lösungen das Leitseil bilden wird, an der Hand dessen wir zu einer tieferen Erforschung der Natur des festen Aggregatzustandes überhaupt gelangen werden.

Zweites Buch.

Die Eigenschaften der Moleküle.

I. Kapitel.

Bestimmung des Atomgewichts.

Verbindungs- und Atomgewicht. Die Frage, ob eine chemisch wohl definirte Substanz ein Element oder eine Verbindung verschiedener Elemente repräsentirt, und wieviel im letzten Falle von jedem Elemente in der Gewichtseinheit der Verbindung enthalten ist, bietet ein Problem rein experimenteller Natur, welches sich im gegebenen Falle ohne Zuziehung theoretischer Spekulationen mittelst des Rüstzeuges der chemisch-analytischen Methoden mit mehr oder weniger grosser Sicherheit und Genauigkeit beantworten lässt. Die Elementaranalyse einer Verbindung gehört ja zu den häufigsten Operationen des Laboratoriums und ein Eingehen auf die rein chemischen Methoden der Forschung liegt ausserhalb des Rahmens dieser Einleitung[1]).

Ganz anders liegt die Frage in Betreff des Zahlenverhältnisses der Atome, die das Molekül der Verbindung bilden. Um hierauf eine Antwort zu geben, bedarf man neben Kenntniss der durch das Experiment unmittelbar zu erlangenden Verbindungsgewichte der Atome noch der Kenntniss der relativen Gewichte der Atome, welche zur betreffenden Verbindung zusammengetreten sind, und diese letztere lässt sich ohne theoretische Spekulationen überhaupt nicht, und auch durch ihre Hülfe nie mit absoluter Sicherheit, sondern nur mit mehr oder weniger grosser Wahrscheinlichkeit erhalten. Aus den S. 15 dargelegten Prinzipien der Atomtheorie folgte zwar, dass die Atom- und Verbindungsgewichte in einem einfachen rationalen Zahlenverhältnisse stehen; aber die Grösse dieser Zahlenverhältnisse blieb unbestimmt. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die theoretischen Betrachtungen zu einem sicheren Resultat geführt haben, steigt nun natürlich ausserordentlich, sobald man auf ganz verschiedenen Wegen zu dem gleichen

[1]) Eine kritische Zusammenstellung der bisherigen Bestimmungen der Verbindungsgewichte findet sich bei Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Leipzig 1891. Bd. I. 18 ff.

Ergebniss kommt. Bei der Frage nach den relativen Atomgewichten der Elemente ist das nun in solchem Maasse der Fall gewesen, dass über die Richtigkeit derselben heute bereits nicht mehr diskutirt wird; um so lehrreicher ist die Betrachtung der verschiedenen zur Erreichung des Zweckes betretenen Pfade, auf denen man, allerdings nicht ohne vielfach auf Irrwege gerathen zu sein, schliesslich zu dem gleichen gewünschten Endziele gelangte.

Wenn man eine empirisch gefundene Thatsache durch eine Hypothese erklären will, wie wir hier zur Veranschaulichung des Gesetzes der konstanten und multiplen Proportionen die atomistische Hypothese zu Hülfe nehmen, so darf als leitendes Prinzip der rationellen Naturforschung nicht dasjenige übersehen werden, welches unter den möglichen Erklärungsweisen die einfachste zu wählen fordert. Von dieser darf erst dann abgegangen werden, wenn weitere Erfahrungsthatsachen uns zwingen, zu komplizirteren Auffassungen überzugehen. So verfuhr denn auch Dalton (1808), als er die erste Atomgewichtstabelle[1]) aufstellte; bei denjenigen Verbindungen, die aus nur zwei Elementen bestehen, ist offenbar die Annahme am einfachsten, dass die gleiche Anzahl von Atomen zur Verbindung sich vereinigt, dass also z. B. bei der Bildung des Kohlenoxyds gleichviel Sauerstoff- und Kohlenstoffatome, bei der Bildung des Wassers gleichviel Sauerstoff- wie Wasserstoffatome u. s. w. zusammengetreten sind. Auf diese Weise suchte Dalton sich die Kenntniss der relativen Atomgewichte der wichtigsten Elemente zu verschaffen, und in derselben Weise weitergehend dann auch die Zahl der Atome in aus mehr als zwei Elementen bestehenden Verbindungen festzusetzen, um so ein in sich abgeschlossenes System der Atomgewichte zu erlangen.

Allein dasselbe war keineswegs frei von Willkür aufgestellt; denn mit gleichem Rechte wie das Kohlenoxyd als aus gleicher Anzahl Atomen Kohlenstoff und Sauerstoff, die Kohlensäure hingegen als aus der doppelten Anzahl Atome Sauerstoff wie Kohlenstoff bestehend angesehen wurde, hätte Dalton auch die Kohlensäure als aus ebensoviel Atomen Kohlenstoff wie Sauerstoff und dementsprechend das Kohlenoxyd aus der doppelten Anzahl Atome Kohlenstoff wie Sauerstoff entstanden sich denken und demgemäss die Wahl der Atomgewichte treffen können; dass gerade in diesem Falle seine Wahl eine glückliche war, muss als lediglich zufällig angesehen werden. Es bedurfte der Zuziehung neuer Erfahrungsthatsachen und einer Deutung derselben auf Grund eines weiteren Ausbaues der Atomhypothese, um zu einer von Willkür freien Aufstellung der Atomgewichte zu gelangen.

Regel von Avogadro. Eine solche Erfahrungsthatsache wurde in dem Gay-Lussac'schen Gesetze gefunden, wonach die Volumina der Gase, die sich mit einander verbinden, in einem einfachen rationalen Verhältniss stehen, und auch das Volum der entstandenen Verbindung, wenn selbst gasförmig, ein einfaches rationales Zahlenverhältniss zu denen der Bestandtheile aufweist. Die theoretische Deutung im Sinne der atomistischen Hypothese erfuhr dies Gesetz durch die von Avogadro (1811) aufgestellte Hypothese, wonach die verschiedenen, einfachen wie zusammengesetzten Gase in der Raumeinheit die gleiche

[1]) Ostwald's Klassiker. Nr. 3. Leipzig 1889.

Anzahl Moleküle enthalten (S. 21). Nachdem so durch die Messung der Dampfdichte ein Mittel gewonnen war, um die relativen Molekulargewichte der Stoffe zu ermitteln, bot es keine Schwierigkeit, mit Hinzuziehung des Prinzipes der Einfachheit zu einer eindeutigen Bestimmung der Atomgewichte wenigstens derjenigen Elemente zu gelangen, von denen gasförmige Verbindungen in nicht zu geringer Anzahl bekannt waren. Wenn wirklich die Moleküle einer Verbindung im allgemeinen durch Zusammentritt nicht allzu vieler Atome jedes einzelnen Elementes entstanden sind, so kann man mit Sicherheit annehmen, dass unter einer grösseren Zahl von Verbindungen eines Elementes, deren Molekulargewicht man aus der Dampfdichte kennen gelernt hat, doch auch solche vorkommen, die in ihrem Molekül nur ein Atom des betreffenden Elementes enthalten. So gelangte man zu dem Schlusse, dass die kleinste Menge eines Elementes, welche in dem Molekül einer Verbindung angetroffen wird, oder um die sich zwei verschiedene Moleküle unterscheiden, seinem Atomgewicht entspricht. Man erhält freilich auf diesem Wege streng genommen nur eine obere Grenze für das Atomgewicht des betreffenden Elementes, allein die Sicherheit dafür, dass man in dem so gefundenen nicht ein Multiplum, sondern den gesuchten Werth selber besitzt, wächst natürlich ausserordentlich mit der Zahl der untersuchten Verbindungen. So ergab sich, dass in einer g-Molekel der zahlreichen gasförmigen Chlorverbindungen entweder mindestens 35,4 g Chlor, oder ein ganzes Vielfaches davon enthalten war, und ähnlich bei vielen andern Elementen.

Nach Feststellung des relativen Atomgewichts lieferte die Gasdichtebestimmung eines Elementes die Anzahl der in seinem Moleküle enthaltenen Atome; das Ergebniss, dass keineswegs immer, vielmehr nur in relativ wenigen der untersuchten Elemente, das Molekül aus nur einem Atome besteht, Atomgewicht und Molekulargewicht somit identisch wird, konnte nur vorübergehende Bedenken erregen; der weitere Ausbau der Valenzlehre lieferte ja alsbald das Resultat, dass gleichartige Atome durch chemische Kräfte ebenso fest an einander gekettet werden können wie verschiedenartige.

Gesetz von Dulong und Petit. Eine zweite Erfahrungsthatsache, deren theoretische Deutung allerdings noch aussteht, ist die von Dulong und Petit (1818) entdeckte Beziehung zwischen dem Atomgewichte und der spezifischen Wärme im festen Aggregatzustande befindlicher Elemente. Bezeichnet man das Produkt von Atomgewicht und spezifischer Wärme als Atomwärme, worunter man also diejenige in g-cal. ausgedrückte Wärmemenge zu verstehen hat, welche man einem g-Atom eines Elementes zuzuführen hat, um seine Temperatur um 1^0 zu erhöhen, so lautet das Gesetz einfach: die Atomwärme von im festen Aggregatzustande befindlichen Elementen ist annähernd konstant, und zwar beträgt sie gegen 6,4. Das Gesetz ist nicht ganz strenge und entfernt sich besonders bei Elementen von kleinerem Atomgewicht als 35 die Atomwärme beträchtlich von jenem Mittelwerthe. Bei den eklatantesten Ausnahmen, Bor [2,6], Kohlenstoff [2 bis 2,8, je nach der Modifikation], Silicium [ca. 4] hat H. F. Weber (1875) gezeigt, dass bei diesen Elementen die spezifische Wärme mit der Temperatur stark zunimmt und sich dem vom Dulong-

Petit'schen Gesetze geforderten Werthe nähert. Ein ziemlich starkes Ansteigen der Atomwärme mit der Temperatur zeigt nach den Messungen von Nilson und Pettersson (1880) auch das Beryllium, welches gleichfalls eine Ausnahme vom Dulong-Petit'schen Gesetze macht. [Atomwärme = 3,71]. Am genauesten scheint sich das Gesetz bei den Metallen zu bewähren, wo es auch auf diejenigen mit niedrigem Atomgewicht, wie Lithium, Magnesium, anwendbar bleibt; dass z. B. in der That ein g-Atom Lithium (7,03) dieselbe Wärmemenge zur Temperatursteigerung um 1^0 (6,6 cal.) wie 1 g-Atom Uran (239) erfordert, zeigt besonders eklatant, dass man es hier mit einer sehr bemerkenswerthen Gesetzmässigkeit zu thun hat.

Hiernach hat man in der spezifischen Wärme eines neuen Elementes ein einfaches und bei Berücksichtigung gewisser Vorsichtsmaassregeln auch hinreichend sicheres Mittel zur Bestimmung seines Atomgewichts; zu beachten dürfte in erster Linie sein, dass die spezifische Wärme bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen ist, um sich davon zu überzeugen, ob sie nicht etwa mit der Temperatur zu sehr variirt; dass ferner die Bestimmung nicht dem Schmelzpunkte zu nahe ausgeführt werden und dass schliesslich das Atomgewicht des betreffenden Elementes nicht zu klein sein darf. So lieferte neuerdings[1]) eine Untersuchung des von Winkler kürzlich entdeckten Germaniums die Atomwärme ca. 5,6, was zu Gunsten der Richtigkeit des für dies Element angenommenen Atomgewichts (72,3) spricht.

Da übrigens die Atomwärme der Elemente in starren Verbindungen ungeändert bleibt, wie im letzten Kapitel dieses Buches näher besprochen werden wird, so kann man an Stelle des reinen Elements auch eine feste Verbindung desselben auf ihre spezifische Wärme untersuchen und so zum Atomgewichte jenes gelangen; es würde dieser Weg sogar der einzig mögliche sein, wenn das Element im starren Aggregatzustande der Untersuchung unzugänglich ist.

Isomorphie. Die von Mitscherlich (1820) entdeckten Beziehungen zwischen Atomgewicht und Isomorphie bieten einen neuen unabhängigen Weg zur Bestimmung des ersteren, der zwar als einziger unzureichend gewesen wäre, aber als accessorisches Moment von grösster Wichtigkeit ist und auch wiederholt mit praktischem Erfolge betreten wurde. Es sind eine grosse Anzahl analoger isomorpher Verbindungen bekannt, in welchen verschiedene Elemente sich im Verhältniss ihrer Atomgewichte gegenseitig vertauscht haben, und es ist bisher noch kein unzweifelhaftes Beispiel aufgefunden worden, wo eine solche Vertretung in mit den angenommenen Atomgewichten unverträglicher Weise erfolgt ist. Ueber die Kennzeichen des Isomorphismus war bereits S. 72 die Rede, so dass hier die Aufzählung der isomorphen Reihen genügt:

I. Cl, Br, J, F; Mn (in den Permanganaten).
II. S, Se; Te (in den Telluriden); Cr, Mn, Te in den Säuren H_2RO_4; endlich As und Sb in den Glanzen MeR_2.
III. As, Sb, Bi; Te (als Element); P, Vd (in Salzen); N, P in organischen Basen.

---

[1]) Nilson u. Pettersson, O. **1.** 34 (1887).

IV. K, Na, Cs, Rb, Li; Tl, Ag.
V. Cu, Ba, Sr, Pb; Fe, Zn, Mn, Mg; Ni, Co, Cu; Ce, La, Di, Er, Y mit Ca; Cu, Hg mit Pb; Cd, Be, In mit Zn; Tl mit Pb.
VI. Al, Fe, Cr, Mn; Ce, U in den Sesquioxyden.
VII. Cu, Ag in den Oxydulverbindungen; Au.
VIII. Pt, Ir, Pd, Rh, Ru, Os; Au, Fe, Ni; Sn, Te.
IX. C, Si, Ti, Zr. Th, Sn; Fe, Ti.
X. Ta, Nb.
XI. Mo, W, Cr.

Die zur gleichen Gruppe gehörigen Elemente vermögen sich also in den entsprechenden Verbindungen im Verhältniss ihrer Atomgewichte zu ersetzen, ohne dass damit eine Aenderung der Krystallform verbunden ist; bei den durch ein Semikolon getrennten Elementen findet nur theilweise Isomorphie statt. Uebrigens können auch Radikale mit Elementen isomorph sein, wie z. B. die Ammoniumverbindungen mit den korrespondirenden Kaliumverbindungen gleiche Krystallform besitzen; es verdient hervorgehoben zu werden, dass die chemische Gleichwerthigkeit von Atomen und Radikalen auch hierauf sich erstreckt.

Festsetzung des Atomgewichts der einzelnen Elemente. Im Folgenden befinden sich die einzelnen Elemente nebst den (abgerundeten) Atomgewichten und der Angabe der wichtigsten Gründe aufgeführt, welche für die Zuerkennung des betreffenden Atomgewichts im speziellen Falle sprechen [1]). Die Beziehungen der Atomgewichte zum periodischen Gesetz, welche sogleich besprochen werden sollen und in allen Fällen ein weiteres bestätigendes Moment für die richtige Wahl der Atomgewichte liefern, sind nur dort besonders hervorgehoben, wo sie ausschlaggebend sind.

Wasserstoff, H = 1, dient als Ausgangspunkt.

Sauerstoff, O = 16, und Stickstoff N = 14, folgt aus dem Verhältnisse der Gasdichten zum Wasserstoff, wenn wir, wofür viele Gründe sprechen (z. B. S. 32), die Moleküle dieser Elemente als zweiatomig annehmen. Ausserdem hat die Molekulargewichtsbestimmung zahlreicher Verbindungen dieser Elemente niemals weniger als 16 g O oder 14 g N in einer g-Molekel ergeben.

Kohlenstoff, C = 12, als Minimalwerth, mit welchem dieses Element in dem Molekül der unzähligen untersuchten C-Verbindungen vorhanden ist. Die spezifische Wärme macht wenigstens bei hoher Temperatur die gleiche Zahl wahrscheinlich.

Chlor, Cl = 35,4, Brom, Br = 80, Jod, J = 127, folgt aus der Dampfdichte der freien Elemente, wenn wir diese als zweiatomig annehmen, und entspricht dem Minimalwerthe, mit welchem sie in die Moleküle der vielen gasförmig untersuchten Haloidverbindungen eingehen, sowie ihrer Atomwärme in festen Verbindungen. Unter einander sind die Elemente in diesen Verhältnissen isomorph.

Fluor, F = 19,0, folgt aus der Analogie zu den Haloiden und aus seiner Stellung im periodischen System.

Schwefel, S = 32, folgt aus der spezifischen Wärme, aus der

[1]) Vergl. W. Ostwald, Grundriss der allg. Chemie. Leipzig 1890. S. 181.

bei hoher Temperatur auf S_2 stimmenden Dampfdichte des Elementes sowie aus derjenigen vieler Verbindungen.

Selen, Se = 79, und Tellur, Te = 125, ist isomorph und analog dem Schwefel.

Phosphor, P = 31, aus der spezifischen Wärme des Elementes und der Gasdichte des Phosphorwasserstoffs.

Arsen, As = 75, aus der spezifischen Wärme, der Gasdichte des Trichlorids und dem Isomorphismus mit Phosphor.

Silicium, Si = 28,3; die spezifische Wärme gibt nur unsichere Auskunft. Die Dampfdichte des Tetrachlorids und der Isomorphismus mit Titan und Zirkonium beseitigen jeden Zweifel.

Bor, B = 11, aus der Dampfdichte flüchtiger Verbindungen.

Lithium, Li = 7, Natrium, Na = 23, und Kalium, K = 39, aus der spezifischen Wärme; die Dampfdichte der beiden letzteren zeigt, dass ihre Moleküle einatomig sind.

Rubidium, Rb = 85,3, und Cäsium, Cs = 133, aus dem Isomorphismus mit Kalium.

Beryllium, Be = 9,1. Nachdem man über das Atomgewicht dieses Elementes längere Zeit unsicher gewesen war, entschied seine Stellung im periodischen System der Elemente und die Dampfdichte seiner Chlorverbindung für obige Zahl.

Magnesium, Mg = 24,3, und Calcium, Ca = 40, aus der spezifischen Wärme.

Strontium, Sr = 87,3, und Baryum, Ba = 137, ist isomorph mit Calcium und Blei.

Aluminium, Al = 27, aus der spezifischen Wärme und der Dampfdichte des Chlorids.

Gallium, Ga = 69,9, aus der Dampfdichte seiner Verbindungen, der spezifischen Wärme und dem Isomorphismus mit Aluminium.

Scandium, Sc = 44, aus dem Isomorphismus mit Aluminium.

Cer, Ce 140, Lanthan, La = 138,5 und Didym, Di = 140 (?), aus der spezifischen Wärme.

Yttrium, Ytterbium und die andern Erdmetalle aus der Analogie bezw. Isomorphismus mit Ce u. s. w.

Eisen, Fe = 56,0, aus der Dampfdichte der Chlorverbindungen, der spezifischen Wärme und dem Isomorphismus mit Calcium.

Kobalt, Co = 59 und Nickel, Ni = 59, aus der spezifischen Wärme und dem Isomorphismus mit Eisen.

Zink, Zn = 65,1, aus der spezifischen Wärme, dem Isomorphismus mit Magnesium und der Dampfdichte des Metalls wie der Chlorverbindung.

Cadmium, Cd = 112, aus der spezifischen Wärme und Dampfdichte.

Kupfer, Cu = 63,2, aus der spezifischen Wärme und dem Isomorphismus mit Eisen u. s. w.

Silber, Ag = 108, aus der spezifischen Wärme, der Dampfdichte seines Chlorids und dem Isomorphismus mit Natrium.

Quecksilber, Hg = 200, aus der spezifischen Wärme des festen Metalls, der Dichte und Schallgeschwindigkeit des gasförmigen Elementes, woraus sich seine Moleküle einatomig ergeben, und der Dampfdichte seiner Halogenverbindungen.

Blei, Pb = 207, aus der spezifischen Wärme und Dampfdichte des Chlorids. Isomorph mit Calcium u. s. w.

Thallium, Tl = 204, aus der spezifischen Wärme, dem Isomorphismus mit Kalium sowie der Dampfdichte seines Chlorürs.

Titan, Ti = 48,1, aus der Dampfdichte des Chlorids und dem Isomorphismus mit Silicium und Zinn.

Zirkonium, Zr = 90,4, aus der Dampfdichte des Chlorids und dem Isomorphismus mit Silicium, Titan und Zinn.

Zinn, Sn = 118, aus der spezifischen Wärme, der Dampfdichte des Chlorids und dem Isomorphismus mit Silicium, Titan und Zirkonium.

Thorium, Th = 232, aus der spezifischen Wärme und dem Isomorphismus mit Zirkonium.

Vanadium, Vd = 51,1, aus der Dampfdichte des Chlorids und Oxychlorids, dem Isomorphismus mit Phosphor und Arsen.

Niobium, Nb = 94, aus der Dampfdichte von Chloriden und Oxychloriden.

Tantal, Ta = 182, aus der Dampfdichte flüchtiger Chlorverbindungen.

Antimon, Sb = 120, aus der spezifischen Wärme, der Dampfdichte des Chlorids u. s. w. und der Analogie mit Arsen.

Wismuth, Bi = 207, aus der spezifischen Wärme, der Dampfdichte der Chlorverbindung und der Analogie mit Arsen und Antimon.

Chrom, Cr = 52,4, aus der spezifischen Wärme, der Dampfdichte flüchtiger Verbindungen und dem Isomorphismus mit Eisen und Schwefel.

Molybdän, Mo = 96, aus der Dampfdichte flüchtiger Verbindungen und dem Isomorphismus mit Chrom.

Wolfram, W = 184, aus der spezifischen Wärme, der Dampfdichte der Chlorverbindungen und der Analogie mit Chrom und Molybdän.

Gold, Au = 197, Platin, Pt = 195, Iridium, Ir = 193, Osmium, Os = 192, Palladium, Pd = 106, Rhodium, Rh = 104, Ruthenium, Ru = 104, aus der spezifischen Wärme.

Es sei schliesslich noch hervorgehoben, dass die vielen neuerdings ausgeführten Bestimmungen von Molekulargewichten gelöster Stoffe niemals zu Ergebnissen geführt haben, welche mit den obigen Atomgewichten in Widerspruch sich befinden; dass man ferner zwar häufig bei mehratomigen Gasen Dissociation in einfachere Moleküle oder in die Atome hat konstatiren können, niemals aber bei im Sinne der obigen Zahlen einatomigen Gasen, und dass schliesslich noch viele bestätigende Beziehungen, deren Aufführung hier nicht erfolgen kann, der Wahl der obigen Atomgewichte günstig sind.

Das periodische System der Elemente[1]. Zu den oben erwähnten Thatsachen, die uns bereits mit grossem Vertrauen zu der gegenwärtig angenommenen Atomgewichtstabelle zu erfüllen geeignet sind, kommt als weitere mächtige Stütze das sogen. „natürliche“ oder

---

[1]) Bei Abfassung dieses Abschnitts wurde Lothar Meyer, „Grundzüge der theoretischen Chemie“, Leipzig 1890, benutzt.

„periodische System“ der Elemente hinzu, welches gewisse schon längst vermuthete Beziehungen zwischen dem Atomgewichte und den Eigenschaften der Stoffe zu einem wohl abgerundeten Bilde vereinigt und in vielen Punkten erweitert. Der Umstand allein, dass bei einer durchgreifenden Aenderung der Atomgewichtszahlen die Mehrzahl dieser Regelmässigkeiten zum Verschwinden gebracht würde, lässt einen derartigen Versuch auf absehbare Zeit als aussichtslos erscheinen.

Bereits 1829 machte Doebereiner darauf aufmerksam, dass sich Triaden von Elementen angeben lassen, die in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten grosse Analogie und dabei in ihren Atomgewichten gewisse Regelmässigkeiten aufweisen. So repräsentiren

Element	Atomgewicht	Diff.
Lithium	= 7,01	
		15,99
Natrium	= 23,00	
		16,03
Kalium	= 39,03	
Calcium	= 39,9	
		47,4
Strontium	= 87,3	
		49,6
Baryum	= 136,9	
Schwefel	= 31,98	
		46,89
Selen	= 78,87	
		46,13
Tellur	= 125,0	
Chlor	= 35,37	
		44,39
Brom	= 79,76	
		46,77
Jod	= 126,53	

Reihen je dreier einander ähnlicher Elemente, deren Atomgewichte ziemlich konstante Differenzen aufweisen; andererseits findet man in

Element	Atomgewicht
Eisen	= 55,88
Kobalt	= 58,6
Nickel	= 58,6
Ruthenium	= 103,5
Rhodium	= 104,1
Palladium	= 106,3
Osmium	= 191
Iridium	= 192,5
Platin	= 194,3

Triaden analoger Elemente von nur wenig verschiedenen Atomgewichten.

An Versuchen, in die vorliegenden Gesetzmässigkeiten tiefer einzudringen, hat es in der Folge nicht gefehlt; allein eine umfassende Verallgemeinerung und konsequente Ausnützung derselben bis zu einer einheitlichen Klassifikation der Elemente findet sich erst in den Arbeiten von Mendelejeff und von Lothar Meyer (1869), die auf nur wenig verschiedene Weise zu dem gleichen Endergebniss gelangten, dass die Eigenschaften der chemischen Elemente periodische Funktionen ihres Atomgewichtes sind. Aus nebenstehender Anordnung wird dies im Einzelnen ersichtlich:

H = 1.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Li 7,01	Be 9,08	B 10,9	C 11,97	N 14,01	O 15,96	F 19,06	
Na 23,00	Mg 24,3	Al 27,04	Si 28,3	P 30,96	S 31,98	Cl 35,37	
K 39,03	Ca 39,91	Sc 43,97	Ti 48,0	V 51,1	Cr 52,45	Mn 54,8	Fe 55,9 Co 58,6 Ni 58,6
Cu 63,18	Zn 65,10	Ga 69,9	Ge 72,3	As 74,9	Se 78,87	Br 79,76	
Rb 85,2	Sr 87,3	Y 88,9	Zr 90,4	Nb 93,7	Mo 95,9	?	Ru 103,5 Rh 104,1 Pd 106,35
Ag 107,7	Cd 111,7	In 113,6	Sn 118,8	Sb 119,6	Te 125,0	J 126,5	
Cs 132,7	Ba 136,9	La 138	Ce 139,9	—	—	—	
—	—	Yb 172,6	—	Ta 182	W 183,6	—	Os 191 Ir 192,5 Pt 194,3
Au 196,7	Hg 199,8	Tl 203,7	Pb 206,4	Bi 207,3	—	—	
—	—	—	Th 232,0	—	U 239,0		

In den beiden ersten Perioden (Horizontalreihen) finden sich nur je sieben Elemente, von denen die beiden unter einander stehenden sehr ähnlich sind. Bei den folgenden vier Reihen besitzen zwar auch die direkt unter einander befindlichen Elemente einige Aehnlichkeit; aber ins Auge fallend wird dieselbe erst, wenn man beim Vergleiche eine überspringt, also z. B. das K mit dem Rb, das Cu mit dem Ag, das Zn mit dem Cd, Br mit dem J u. s. w. in Parallele stellt. Die siebente und achte Reihe ist recht lückenhaft; vielleicht, dass an Ce sich die noch wenig untersuchten Erdmetalle anschliessen werden. Die Elemente der neunten Reihe nähern sich, soweit sie bekannt sind, gut den entsprechenden der siebenten an.

Eine eigenthümliche Stellung nehmen die Elemente der achten Kolumne ein, welche von den Gruppen des Eisens und des Platins ausgefüllt ist; die Atomgewichte je dreier Elemente stehen sich unter einander näher, als die der vorhergehenden Horizontalkolumnen, und dasselbe lässt sich von ihren Eigenschaften sagen; die drei Triaden spielen also gleichsam die Rolle, die sonst je einem Elemente zukommt, aber gleichzeitig die Rolle von Elementen, die in das übrige Schema nicht recht hineinpassen wollen.

Sehr deutlich gelangt, wie besonders Mendelejeff hervorhob, bei obiger Anordnung der Elemente die Beziehung zwischen dem chemischen Werthe (gegenüber dem Sauerstoff) und dem Atomgewichte zum Ausdruck, wie man sofort sieht, wenn man in obige Tabelle anstatt der Elemente ihre Oxyde einführt:

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Li_2O	Be_2O_2	B_2O_3	C_2O_4	N_2O_5	—	—	—
Na_2O	Mg_2O_2	Al_2O_3	Si_2O_4	P_2O_5	S_2O_6	Cl_2O_7	—
K_2O	Ca_2O_2	Sc_2O_3	Ti_2O_4	V_2O_5	Cr_2O_6	Mn_2O_7	—
Cu_2O	Zn_2O_2	Ga_2O_3	Ge_2O_4	As_2O_5	Se_2O_6	Br_2O_7	—
Rb_2O	Sr_2O_2	Y_2O_3	Zr_2O_4	Nb_2O_5	Mo_2O_6	—	Ru_2O_8
Ag_2O	Cd_2O_2	In_2O_3	Sn_2O_4	Sb_2O_5	Te_2O_6	J_2O_7	—
Cs_2O	Ba_2O_2	La_2O_3	Ce_2O_4	Ta_2O_5	W_2O_6	—	Os_2O_8
Au_2O	Hg_2O_2	Tl_2O_3	Pb_2O_4	Bi_2O_5	U_2O_6	—	—

Allein der Betrachtung dieser Regelmässigkeit muss sofort die Warnung folgen, sich nicht von ihr zu sehr blenden zu lassen; denn, wie bekannt, bilden sehr viele Elemente mehrere Oxyde, aus denen das passende herausgesucht und in obige Tabelle übertragen ist, und andererseits sind einige unbequeme Elemente in die Tabelle überhaupt gar nicht aufgenommen worden.

Auch einige physikalische Eigenschaften stehen in einer mehr oder weniger deutlichen Beziehung zu ihrem Atomgewichte. Eine oberflächliche Betrachtung lehrt bereits, dass die metallischen Elemente (mit Ausnahme der letzten Reihen) nur in den äusseren Vertikal-

kolumnen versammelt sind, und dass in dem mittleren die Metalloide vorherrschen. Deutlich sind auch die Beziehungen zum Atomvolumen, d. h. dem Volumen in Kubikcentimeter, welches von einem g-Atom eingenommen wird (L. Meyer, 1870) und zum Schmelzpunkte (Carnelley, 1873), die aus folgenden Tabellen hervorgeht:

Atomvolumina der Elemente im festen Zustande.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
Li 12,9	Be 4,9	B 4,0	C 3,6	N 5 ?	O 8 ?	F 13 ?			
Na 23,7	Mg 13,9	Al 10,6	Si 11,4	P 13,5	S 15,7	Cl 25,6			
K 45,4	Ca 25,4	Sc 17 ?	Ti 13 ?	V 9,3	Cr 7,7	Mn 6,9	Fe 7,2	Co 6,9	Ni 6,7
Cu 7,1	Zn 9,1	Ga 11,7	Ge 13,2	As 13,2	Se 17,1	Br 26,9			
Rb 56,1	Sr 34,9	Y 25 ?	Zr 21,7	Nb 13,0	Mo 11,1	—	Ru 8,4	Rh 8,6	Pd 9,2
Ag 10,2	Cd 12,9	In 15,3	Sn 16,3	Sb 17,9	Te 20,2	J 25,6			
Cs 70,6	Ba 36,5	La 22,5	Ce 21,0	—	—	—			
—	—	—	—	Ta 16,9	W 9,6	—	Os 8,5	Ir 8,6	Pt 9,1
Au 10,1	Hg 14,1	Tl 17,2	Pb 18,1	Bi 21,1	—	—			
—	—	—	Th 20,9	—	U 12,6	—			

Eine periodische Veränderung des Atomvolumens ist unverkennbar; das Maximum desselben liegt bei den Alkalimetallen und das Minimum bei C, Al, Ni, Ru, Os.

Schmelzpunkte der Elemente in absoluter Zählung (von — 273° an).

n. g. bedeutet: nicht geschmolzen; s. h.: sehr hoch; s. n.: sehr niedrig; üb.: über; u.: unter; h. a.: höher als; n. a.: niedriger als; ferner beim Phosphor r.: roth, f.: farblos.

I	II	III		IV	V	VI	VII	VIII		
H 70?										
Li 453	Be üb. 1270	B s. h.		C n. g.	N s. n.	O s. n.	F s. n.?			
Na 369	Mg 1023	Al 1123		Si s. h.	P r. 528 f. 317	S 388	Cl 198			
K 335	Ca h. a. Sr	Sc ?		Ti n. g.	V n. g.	Cr üb. 2230	Mn 2170	Fe 2080	Co 2070	Ni 1870
Cu 1330	Zn 676		Ga 303	—	As üb. 773	Se 490	Br 266			
Rb 311	Sr h. a. Ba	Y ?		Zr h. a. Si	Nb n. g.	Mo s. h.	—	Ru 2070	Rh 2270	Pt 1775
Ag 1230	Cd 593		In 449	Sn 503	Sb 710	Te 725	J 387			
Cs ?	Ba 748	La üb. 710	Ce u. 1273	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—		—	Ta n. g.	W s. h.	—	Os 2770	Ir 2223	Pt 2050
Au 1310	Hg 233		Tl 563	Pb 605	Bi 538	—	—			
—	—	—		Th ?	—	U s. h.	—			

Trägt man sich die Atomgewichte als Abscissen und die Schmelzpunkte als Koordinaten graphisch auf, so werden die vorhandenen Regelmässigkeiten noch deutlicher und man erhält eine wellenförmige Kurve, deren Maxima von den Elementen der vierten und fünften Vertikalreihe gebildet werden. Die Kurve der Atomvolumina zeigt einen ähnlichen Verlauf, und der Vergleich beider Kurven ergibt, dass alle gasförmigen oder leicht schmelzbaren, unter Rothgluth flüssigen Elemente auf den aufsteigenden Aesten und in den Maximalpunkten der Volumkurve sich befinden; alle strengflüssigen oder für unsere Mittel unschmelzbaren Elemente liegen auf den absteigenden Aesten und in den Minimalpunkten derselben. Beim Vergleich der in einer Vertikalreihe stehenden

eine natürliche Familie bildenden Elemente ergibt sich, dass in den meisten dieser Gruppen mit wachsendem Atomgewicht der Schmelzpunkt zunimmt; doch zeigen die Alkalimetalle Li, Na, K, Rb, ferner die Gruppe der Schwermetalle Zn, Cd, Hg, wahrscheinlich auch die der alkalischen Erdmetalle Be, Mg, Ca, Sr, Ba das entgegengesetzte Verhalten, wie überhaupt fast alle auf dem periodischen System fussende Gesetzmässigkeiten immer nur im Grossen und Ganzen Gültigkeit besitzen.

Anzeichen ähnlicher Regelmässigkeiten finden sich nach Carnelley auch für die Schmelzpunkte gleichnamiger Verbindungen der Elemente, besonders bei den Chloriden, Bromiden und Jodiden, vor.

Von weiteren physikalischen Eigenschaften, die mehr oder weniger deutlich ausgesprochen periodischen Charakters sind, sei erwähnt die Dehnbarkeit, Krystallform, Wärmeausdehnung, Leitfähigkeit der Metalle für Wärme und Elektrizität, die magnetischen und diamagnetischen Eigenschaften, Refraktionsäquivalent der Elemente [1]), Lichtemission [2]), innere Reibung der Salze in wässeriger Lösung [3]) u. s. w. In den meisten dieser Fälle gestattet allerdings der Mangel an ausreichendem Beobachtungsmaterial keinen sicheren Ueberblick über die Allgemeingültigkeit der aufgestellten Beziehungen.

Wenn also auch die bisher erkannten Gesetzmässigkeiten im Einzelnen noch vielfach einer völlig überzeugenden, ausnahmslosen Gültigkeit entbehren, so stellen sie in ihrer Gesammtheit doch einen neuen gewichtigen Beweis für die glückliche Wahl der ihnen zu Grunde liegenden Atomgewichte dar und bilden bei der Erforschung neuer oder wenig bekannter Elemente einen wichtigen Fingerzeig. Einerseits kann man aus den Analogieen, welche ein wenig bekanntes Element zu andern besser erforschten zeigt, mit grosser Sicherheit den Platz, welchen dasselbe im natürlichen Systeme einnimmt, und somit sein Atomgewicht ermitteln. So schwankte man beim Beryllium längere Zeit, ob sein Atomgewicht $9{,}08 = 2 \times 4{,}54$ oder $13{,}62 = 3 \times 4{,}54$ zu setzen sei; nur der erstere Wert ordnete dies Element zwanglos in das periodische System ein und in der That wurde er, nachdem Nilson und Pettersson die Dampfdichte des Chlorberylliums bestimmt hatten, als der einzig mögliche erkannt. Anderseits fordern gewisse unzweifelhafte Lücken, von denen einige durch die nach Aufstellung des periodischen Systems erfolgte Entdeckung des Scandiums, Galliums und Germaniums bereits ganz im Sinne des periodischen Gesetzes ausgefüllt sind, zum weiteren Suchen nach neuen Elementen auf; dass man das ungefähre chemische Verhalten noch zu entdeckender Elemente, sowie einige ihrer physikalischen Eigenschaften durch eine Art von Interpolation im Voraus bestimmen kann, wie das von Mendelejeff bei den soeben angeführten Elementen mit Erfolg geschehen ist, muss als ein zweiter praktischer Erfolg der ja auch vom rein theoretischen Standpunkte aus so überaus beachtenswerten Beziehung zwischen den Atomgewichten der Grundstoffe und ihren Eigenschaften angesehen werden.

---

[1]) Vergl. darüber Lothar Meyer, Mod. Theorien. 1883. 144 ff.

[2]) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **86.** 943; vergl. auch Vogel, Spectralanalyse. Berlin 1889. 329 ff.

[3]) J. Wagner, O. **5.** 49 (1890).

II. Kapitel.

Bestimmung des Molekulargewichts.

Molekulargewicht gasförmiger Stoffe. Bis vor Kurzem waren es allein die Gase, deren Molekulargewicht man direkt bestimmen konnte, und erst in neuester Zeit sind wir in die Möglichkeit versetzt worden, die gleiche Grösse auch für in verdünnter Lösung befindliche Stoffe zu ermitteln. Die theoretischen Erwägungen, welche den Methoden zu Grunde liegen, wurden bei Besprechung der Theorie des gasförmigen Aggregatzustandes und der Lösungen bereits im vorangehenden Buche ausführlich erörtert; in diesem Kapitel wird demgemäss der Schwerpunkt auf die experimentelle Ausführung jener Methoden zu legen sein.

Da nach Avogadro's Regel bei gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen die verschiedenen Gase im Liter die gleiche Anzahl Moleküle enthalten, so verhalten sich die Dichten zweier Gase wie ihre Molekulargewichte. Man pflegt die Dichte D eines Gases auf atmosphärische Luft von gleicher Temperatur und gleichem Druck zu beziehen; da nun Luft 14,44 mal so schwer ist als Wasserstoff und die Molekel dieses Gases aus zwei Atomen, deren Masse als Einheit des Molekulargewichts gewählt worden ist, besteht, so dass sein Molekulargewicht = 2 zu setzen ist, so ergibt sich dasjenige eines Gases von der Dichte D:

$$M = 28,88 \times D.$$

Die üblichen Methoden der Gasdichtebestimmung laufen nun fast sämmtlich darauf hinaus, dass man bei bekannter Temperatur und Druck die ein gemessenes Volum erfüllende Masse eines Gases, oder das von einer gewogenen Menge verdampfter Substanz erfüllte Volum oder schliesslich bei gegebener Temperatur die durch Verdampfung einer bekannten Substanzmenge in einem gemessenen Volum erzeugte Druckzunahme ermittelt. Uebrigens bringt es die Praxis des Laboratoriums mit sich, dass man die Brauchbarkeit einer Methode der Dampfdichtebestimmung nicht so sehr nach dem mit ihr zu erreichenden Grad von Genauigkeit als vielmehr nach Einfachheit und Sicherheit der Ausführung bemisst; denn wenn durch die Elementaranalyse eines Stoffes seine Zusammensetzung gegeben ist, genügt meistens eine Genauigkeit der Dampfdichtebestimmung bis auf einige Prozente, um unter den möglichen, unter sich meist beträchtlich verschiedenen Molekulargewichten, die überhaupt in Frage kommen, das richtige auszuwählen.

Regnault's Methode. Zur Dichtebestimmung eines unter den gewöhnlichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes bereits gasförmigen Stoffes bediente sich Regnault zweier gläserner Ballons von nahe gleicher Grösse, die an die beiden Arme einer empfindlichen Waage gehängt wurden. Der eine der beiden Ballons wurde einmal ausgepumpt, sodann mit dem zu untersuchenden Gase von bekanntem Druck gefüllt gewogen; der zweite Ballon diente nur dazu, um die hier sehr beträchtliche Korrektion wegen des Auftriebes der Luft zu umgehen.

Bekanntlich gelang es Regnault auf diesem Wege, die Dichte der permanenten Gase mit wünschenswerther Genauigkeit zu bestimmen. Zum Gebrauch im Laboratorium kommen jedoch fast nur die für unter gewöhnlichen Umständen flüssigen oder festen Stoffe ausgearbeiteten Methoden in Betracht. An die obige erinnert am meisten

Dumas' Methode (1827). Ein leichter Glasballon von etwa 0,25 l Inhalt, der in eine lange dünne Spitze ausgezogen und gewogen ist, wird durch Aufsaugen nach vorhergegangener Erwärmung mit einigen Gramm der flüssigen Substanz beschickt und hierauf in ein Heizbad von konstanter und gemessener Temperatur gebracht, welche letztere über dem Siedepunkte der zu vergasenden Substanz liegen muss. Nachdem gerade der Inhalt vollständig verdampft ist, schmilzt man mittelst einer Stichflamme die Spitze zu. Der abgekühlte und gut gereinigte Ballon wird wiederum gewogen und hierauf durch Abbrechen seiner Spitze unter Wasser mit letzterem gefüllt; nur wenn dieses fast vollständig geschieht, also nur minimale Spuren von Luft im Ballon zurückgeblieben sind, kann der Versuch als gelungen angesehen werden. Eine Wägung des gefüllten Ballons inkl. abgebrochener Spitze (hier genügt eine annähernde Wägung) liefert seinen Inhalt.

Bedeutet m das Gewicht des mit Luft, m' dasjenige des mit Dampf, M schliesslich dasjenige des mit Wasser erfüllten Ballons, t und b Temperatur und Barometerstand im Augenblick des Zuschmelzens, t' und b' dieselben Grössen bei der ersten Wägung und λ das Gewicht eines cbcm Luft, dem Drucke b' und der Temperatur t' entsprechend, so wird

$$D = \left(\frac{m' - m}{M - m} \frac{1}{\lambda} + 1\right) \frac{b'}{b} \frac{1 + 0{,}00367\,t}{1 + 0{,}00367\,t'}.$$

Da 1 cbcm atmosphärischer Luft bei 0° und 760 mm Druck 0,001293 g wiegt, so berechnet sich

$$\lambda = \frac{0{,}001293}{1 + 0{,}00367\,t'} \frac{b'}{760}.$$

Hofmann's Methode (1868). In die Leere eines Gefässbarometers lässt man eine gewogene Menge m der in einem kleinen, mittelst Glasstöpsels verschlossenen Fläschchen befindlichen Flüssigkeit aufsteigen; durch einen von dem Dampfe einer geeignet siedenden Heizflüssigkeit durchströmten Heizmantel bringt man die Barometerröhre auf genügend hohe Temperatur, so dass der Inhalt des Fläschchens sich vergast.

Aus dem von der verdampften Substanzmenge schliesslich bei der Temperatur t eingenommenen Volumen v berechnet sich

$$D = \frac{m}{v} \frac{1}{\lambda},$$

worin λ, das Gewicht eines cbcm Luft unter den Druck und Temperaturverhältnissen der verdampften Substanz, sich wiederum aus der Formel ergibt:

$$\lambda = \frac{0{,}001293}{1 + 0{,}00367\,t} \frac{b - h - e}{760},$$

indem der Druck, unter welchem der im Barometer befindliche Dampf steht, gleich dem äussern auf 0^0 reduzirten Barometerstand b während des Versuches ist, vermindert um die gleichfalls auf 0^0 reduzirte Höhe der Quecksilbersäule, über welcher der Dampf sich befindet, und um die Dampfspannung des Quecksilbers e bei der Temperatur t.

V. Meyer's Methode der Luftverdrängung (1878). An Einfachheit und Sicherheit werden die obigen Methoden bei weitem von der nun zu beschreibenden übertroffen, welche überdies mit der Hofmann'schen den Vortheil einer Anwendung sehr geringer Substanzmengen theilt. Ein längliches Gefäss A, die „Birne" des Apparats (Fig. 7), wird durch die Dämpfe einer Heizflüssigkeit[1]) oder sonst auf eine geeignete Weise auf konstanter, über dem Siedepunkte der zu untersuchenden Substanz gelegener Temperatur erhalten, die man übrigens zur Berechnung der Dampfdichte nicht zu kennen braucht. An die Birne schliesst sich ein langes Rohr von geringem Lumen an; dasselbe ist an seinem oberen Ende verschlossen und enthält in der Nähe desselben zwei Ansatzröhren; die eine führt zu einer pneumatischen Wanne oder zu einer Gasbürette, die andere ist von einem Glasstabe durchsetzt, der durch ein übergezogenes und mit Ligaturen gut schliessend gemachtes Stück Gummischlauch mit jener verbunden ist, und bildet die Fallvorrichtung (in Fig. 7 stark vergrössert gezeichnet). Auf dem Glasstabe ruht die zu untersuchende gewogene Substanz, wenn flüssig in einem Stöpselgläschen eingeschlossen, wenn fest in Gestalt eines kleinen Stäbchens, welches durch Aufsaugen der geschmolzenen Substanz in ein Glasrohr erhalten wird. Nachdem das Temperaturgleichgewicht sich hergestellt hat, was man am Aufhören der Gasentwickelung in der pneumatischen Wanne erkennt, zieht man an dem Glasstabe, der durch die Elastizität des verbindenden Kautschuks nach dem Herunterfallen der Substanz wieder in seine alte Lage zurückkehrt; letztere gelangt auf den Boden der Birne, welcher zur Vermeidung von Zertrümmerung mit Asbest, Drahtspiralen, Quecksilber oder dergl. bedeckt ist, und verdampft rasch. Der entwickelte Dampf schiebt die über ihm lagernde, gleichsam als Sperrflüssigkeit dienende Luftart vor sich her, und wenn die Verdampfung in kürzerer Zeit vor sich geht, ehe merkbare Mengen der Substanz durch Diffusion in den kälteren Theil des Apparates gelangen und sich daselbst verdichten können, so entspricht offenbar das aus dem Apparate verdrängte und im Eudiometer der pneumatischen Wanne oder in einer Gasbürette gemessene Luftvolum demjenigen, welches die untersuchte Substanz als Gas unter den Bedingungen der Temperatur und des Druckes, bei welchen jenes gemessen ist, einnehmen würde. Es ergibt sich so

Fig. 7.

A

[1]) Die Beschreibung eines einfachen Heizbades siehe V. Meyer, B. **19.** 1861 (1886).

$$D = \frac{m}{b} \frac{760}{0{,}001293} \frac{1 + 0{,}004\,t}{v} = 587800 \frac{m}{b\,v} (1 + 0{,}004\,t).$$

Hierin bedeutet m die angewendete Substanzmenge in Gramm, b den Druck und t die Temperatur, bei welchem das verdrängte Luftvolum v (in Kubikcentimeter ausgedrückt) gemessen ist; der Faktor 0,004 ist anstatt des Ausdehnungskoeffizienten 0,00367 genommen, um der Luftfeuchtigkeit Rechnung zu tragen.

Man kann übrigens die Substanz allenfalls auch einfach während möglichst kurzen Lüftens des verschliessenden Stopfens in die Birne fallen lassen. Bei Anwendung nicht zu hoher Temperaturen ist Birne wie Heizmantel aus Glas hergestellt.

Zu beachten ist aber, dass der Partialdruck, unter welchem die vergaste Substanz sich befindet, kein bestimmter oder konstanter ist, sondern vom Boden an, wo die Substanz nur wenig durch die darüber befindliche Luftart verunreinigt und demgemäss fast dem Atmosphärendruck gleich sein wird, nach oben bis zum Drucke Null sinkt, und dass er in jedem Punkte mit fortschreitender Diffusion im Abnehmen begriffen ist. Diese Aenderung des Partialdruckes infolge der Verdünnung mit der als Sperrflüssigkeit dienenden Luftart ist nur dann für die Messung (nämlich für die Menge verdrängter Luft) irrelevant, wenn der entwickelte Dampf sich wie ein ideales Gas verhält und dem Boyle'schen Gesetze gehorcht; denn nur in diesem Falle ist die verdrängte Luftmenge ebenso gross, wie wenn gar keine Vermischung durch Diffusion stattgefunden hätte. Ganz anders aber liegen die Verhältnisse, wenn die untersuchte Substanz sich im Dissociationszustande befindet, also mit abnehmendem Partialdrucke sich immer mehr dissociirt. Dann wird die verdrängte Luftmenge um so grösser sein, je schneller die Vermischung vor sich geht, und die erhaltenen Zahlen sind keiner einfachen Deutung mehr fähig, weil man eben nicht weiss, wieweit die Vermischung während der Messung vor sich gegangen ist, und welches die Druckverhältnisse sind, unter denen man die vergaste Substanz untersucht hat. Das Luftverdrängungsverfahren lässt also wohl qualitativ entscheiden, ob die verdampfte Substanz sich normal verhält oder sich im Dissociationszustande befindet, aber sie ist im letzteren Falle für genauere Messungen unbrauchbar und liefert keine einfachen Resultate.

Es ist auffallend, wie spät die Erkenntniss dieser an sich so einfachen Verhältnisse gekommen ist. So hat man, als Schwefel bei Temperaturen, bei denen sein Dampf aus einem Gemisch von Molekülen verschiedener Grösse (wahrscheinlich S_8, S_6, S_2) besteht, nach dem Gasverdrängungsverfahren in einer Atmosphäre von Stickstoff untersucht wurde und je nach der angewendeten Substanzmenge von 7,1 bis 4,5 schwankende Werthe der Dampfdichte lieferte,[1]) dem Stickstoff einen Einfluss auf die Dampfdichte des Schwefels zuschreiben wollen, während sich die Schwankungen einfach aus dem verschiedenen mittleren Partialdrucke des letzteren bei den verschiedenen Versuchen erklären.

---

[1]) Biltz, O. **2.** 943 (1888).

Erst Friedel und Crafts[1]), sowie Nilson und Pettersson[2]) machten auf diese Verhältnisse aufmerksam und erklärten so die Unterschiede, welche sich bei der Untersuchung desselben Stoffes nach dem Luftverdrängungsverfahren und der Dumas'schen Methode herausgestellt hatten.

Dampfdichtebestimmung bei sehr hoher Temperatur. Das Hofmann'sche Verfahren versagt wegen der zu grossen Dampfspannung des Quecksilbers und aus andern Gründen bei höheren Temperaturen; das Dumas'sche Verfahren wird hier in der Ausführung ziemlich schwierig, weil die Anwendung von Glasballons bei grösseren Wärmegraden (über 650^0) sich verbietet und man sich nach dem Vorgange von Deville und Troost (1860) porzellanener Ballons bedienen muss, deren Spitzen mit dem Knallgasgebläse verschlossen werden. Hingegen hat sich neuerdings das Luftverdrängungsverfahren mit grossem Erfolge und ohne allzu grosse Anforderungen an experimentelles Geschick bis zu sehr hohen Temperaturen (1700^0) fortsetzen lassen.

Zur Erwärmung dienen Bäder siedenden Schwefels (440^0), siedenden Phosphorpentasulfids (518^0), siedenden Zinnchlorürs (606^0) und für noch höhere Temperaturen ein Kohlenofen oder ein Perrot'scher Gasofen, die mit Gebläseluft gespeist werden. Wie die Versuche von Nilson und Pettersson (1889), sowie von Biltz und V. Meyer (1889) gezeigt haben, gelingt es auf diesem Wege, eine während der Ausführung der Messung hinreichend konstante Temperatur zu erzielen, die man durch geeignete Gaszufuhr bequem reguliren und bis auf 1730^0 steigern kann.

Birne und Ansatzrohr werden entweder unter Vermeidung jeglicher Löthung mit fremdem Metall aus Platin oder aus innen und aussen glasirtem Porzellan gefertigt; letzteres hat den Vortheil, dass es den Flammengasen direkt ausgesetzt werden kann, während ersteres wegen seiner grossen Permeabilität für jene bei hoher Temperatur vor der direkten Berührung mit der Flamme durch einen umhüllenden Porzellanmantel geschützt werden muss. Da die Porzellanbirnen bei 1700^0 zu erweichen beginnen, so empfiehlt es sich, sie mit dickem Platinbleche zu umwickeln, um ihre Widerstandsfähigkeit zu erhöhen. Fallvorrichtung und Ableitung zur Gasbürette sind, wie früher, aus Glas gefertigt und mittelst Kautschukverbindungen an das obere Ende des aus dem Ofen hinreichend weit herausragenden Ansatzrohres angesetzt; durch Schirme werden sie vor Erwärmung seitens des Ofens geschützt. Im Uebrigen ist die Ausführung der Messung in keinem Punkte von der bei niederen Temperaturen verschieden, ausser dass man die Vergasung der Substanz wegen der ausserordentlichen Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffs bei hoher Temperatur nicht in atmosphärischer Luft vor sich gehen lässt, sondern die Birne vor dem Versuche mit Stickstoff oder mit Kohlensäure beschickt.

Obwohl, wie bereits betont, eine Kenntniss der Temperatur, bei welcher die Substanz vergast wird, nicht erforderlich ist, hat sie doch

---

[1]) Cr. **106.** 1764 (1888).
[2]) O. **4.** 206 (1889).

einen grossen Werth besonders bei Untersuchung von Substanzen, die ihren Molekularzustand mit der Temperatur ändern. Es ist in der That Nilson und Pettersson, V. Meyer u. A. gelungen, mit den Dampfdichtebestimmungen ohne erhebliche Komplikation des Apparates eine ziemlich zuverlässige Temperaturbestimmung zu verbinden.

Das eine Verfahren[1]) besteht einfach darin, dass man die Birne gleichzeitig als Luftthermometer benutzt, indem man die durch die Erhitzung von einer gemessenen Anfangstemperatur an (0^0 oder Zimmertemperatur) aus ihr herausgetriebene Luftmenge bestimmt, aus welcher sich mittelst des bekannten Ausdehnungskoeffizienten der Gase die Endtemperatur berechnet; als Korrektion ist ferner die Ausdehnung der Birne mit der Temperatur einzuführen, welche durch den kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Materials, aus dem sie besteht, gegeben ist. Nun ist aber zu beachten, dass nur die Birne selber auf der zu messenden Temperatur sich befindet und im Ansatzrohre letztere nach oben hin bis auf Zimmertemperatur abnimmt. Da die Anbringung einer diesbezüglichen Korrektur auf dem Wege der Rechnung Schwierigkeiten bietet, so bestimmt man sie direkt mittelst des Kompensators, eines unten verschlossenen Hülfsrohrs, welches aus gleichem Materiale und von gleicher Gestalt ist wie das Ansatzrohr nebst den Glasaufsätzen, und letzterem möglichst nahe und parallel befestigt ist. Subtrahirt man von der aus dem Gasdichtebestimmungsapparate ausgetretenen Luftmenge die aus dem Kompensator getriebene, so erhält man das aus der Birne selber infolge der Temperaturerhöhung verdrängte Volum v, welches auf 0^0 und 760 mm zu reduziren ist; bedeutet ferner V den Inhalt der Birne (= Gesammtinhalt minus Inhalt des Kompensators), α den Ausdehnungskoeffizienten der Gase (0,00367) und γ den kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Materials der Birne (0,0000108 für Porzellan und 0,000027 für Platin), so ergibt sich durch eine einfache Rechnung die Endtemperatur

$$t = \frac{V - v}{v\alpha - V\gamma}.$$

Bei sehr hohen Temperaturen, wo nur noch ca. $^1/_7$ der anfänglichen Luftmenge im Apparat vorhanden ist, verliert die Messung an Genauigkeit, weil einer beträchtlichen Temperatursteigerung hier nur mehr der Austritt einer geringfügigen Luftmenge entspricht.

Genauer arbeitet das zweite, von Crafts und von V. Meyer[2]) gleichzeitig angewendete Verfahren, welches allerdings umständlichere Vorrichtungen erfordert und in der Verdrängung der im Apparat und im Kompensator bei abgelesener Zimmertemperatur und bei der Versuchstemperatur enthaltenen Luft- bezw. Stickstoffmenge durch Kohlensäure oder Salzsäure besteht; jene wird in einer Gasbürette gemessen, während die verdrängende, in raschem Strom durch den Apparat geleitete Luftart von der Sperrflüssigkeit der Gasbürette (Kalilauge bezw. Wasser) ab-

---

[1]) Nilson u. Pettersson, J. pr. (2) **33.** 1 (1886); Biltz u. Meyer, O. **4.** 249 (1889).

[2]) Crafts u. Fr. Meier, C. r. **90.** 606 (1880); V. Meyer u. Züblin, B. **13.** 2021 (1880). Vergl. auch Langer u. V. Meyer, Pyrochemische Untersuchungen, Braunschweig 1885; Mensching u. V. Meyer, O. **1.** 145 (1887).

sorbirt wird. Die Zuleitung des verdrängenden Gases aus dem Gasentwickelungsapparat erfolgt mittelst eines engen Rohres, welches unten an die Birne angeblasen und ihr sowie dem Ansatzrohre parallel hinaufgeführt ist; die Zuleitung zum Kompensator wird in gleicher Weise durch ein unten angeblasenes und ihm parallel geführtes Rohr vollzogen. Bei Anwendung von Porzellanbirnen scheitert die Anbringung einer solchen Einrichtung an technischen Schwierigkeiten, hat sich aber bei Birnen von Glas und Platin als sehr zweckentsprechend erwiesen. Bezeichnet V die Kapazität der Birne bei 0^0 und 760 mm, v den in dem erhitzten Apparate enthaltenen Stickstoff, trocken und bei 0^0 und 760 mm gedacht, so berechnet sich die Versuchstemperatur ähnlich wie oben

$$t = \frac{V - v}{v\alpha - V\gamma}.$$

V sowohl wie v sind natürlich bereits durch Subtraktion der entsprechenden aus dem Kompensator getriebenen Luftmengen korrigirt angenommen.

Dampfdichtebestimmung bei vermindertem Druck. Neben Erhöhung der Temperatur ist Verminderung des Druckes ein wirksames Mittel, eine Substanz zu vergasen, und zuweilen ist das letztere das allein anwendbare, indem Erhöhung der Temperatur zur Zersetzung der Substanz führen und so ihre Molekulargewichtsbestimmung unmöglich machen kann. Von den beschriebenen Methoden ist die Hofmann'sche die einzige, bei der die zu untersuchende Substanz im Vakuum verdampft, und welche demgemäss die Bestimmung unter beliebig vermindertem Druck auszuführen gestattet. Verbindet man den bei der Methode nach Dumas benutzten Ballon mit einer Wasserstrahlpumpe und Manometer[1]), so kann man auch hier die Substanz unter kleinen Druck bringen, verliert aber, wie leicht ersichtlich, bei der Wägung der kleinen im Ballon verbleibenden Substanzmengen erheblich an Genauigkeit. V. Meyer schliesslich hat neuerdings[2]) gezeigt, wie man auch nach seinem Verfahren Dampfdichtebestimmungen bei Temperaturen von 20^0 bis 40^0 unter dem Siedepunkte der betreffenden Substanz ausführen kann, wenn man für ihre schnelle Verdampfung sorgt. Zu diesem Zwecke muss eine rasche Ausbreitung der Substanz auf dem Boden der Birne erzielt werden; man erreicht dies bei festen Körpern, indem man sie in Stäbchenform, bei Flüssigkeiten, indem man sie eingeschlossen in Eimerchen aus Wood'schem Metall, die auf dem Boden der Birne angelangt sofort schmelzen, herunterfallen lässt; auch Anwendung des schnell diffundirenden Wasserstoffs als Sperrflüssigkeit wirkt vortheilhaft für die Geschwindigkeit der Verdampfung.

Schliesslich sind noch für Dampfdichtebestimmungen bei vermindertem Druck eine Anzahl besonderer Methoden angegeben worden; Malfatti und Schoop[3]) sowie in etwas modifizirter Weise Eykmann[4]) messen die Druckzunahme, welche in einem fast völlig evakuirten Raume

---

[1]) Habermann, A. **187.** 341 (1877).
[2]) Demuth u. Meyer, B. **23.** 311 (1890); Krause u. V. Meyer, O. **6.** 5 (1890).
[3]) O. **1.** 159 (1887).
[4]) B. **22.** 2754 (1889).

von bekanntem Volumen durch Verdampfung einer gewogenen Menge Substanz erzeugt wird; Schall[1]) vergleicht die Druckzunahme infolge der Verdampfung mit derjenigen, welche durch Eintritt einer bekannten Luftmenge in den evakuirten Apparat, oder durch Entwickelung von Kohlensäure aus einer bekannten Sodamenge entsteht, wobei man das Volum des Apparates nicht zu kennen braucht; von Lunge und Neuberg[2]) ist eine Vorrichtung angegeben worden, welche aus einer Vereinigung des V. Meyer'schen Apparates mit der Lunge'schen Gasbürette besteht und eine sehr elegante Regulirung des Druckes gestattet, unter dem die Substanz vergast wird u. s. w.

Molekulargewichtsbestimmung aus dem osmotischen Drucke gelöster Stoffe. Die Möglichkeit zur Ausführung einer Molekulargewichtsbestimmung von in einem beliebigen Lösungsmittel, aber in nicht zu grosser Konzentration gelösten Stoffen ist durch die van't Hoff'sche Verallgemeinerung der Avogadro'schen Regel gegeben, wonach der osmotische Druck in einer Lösung, ebenso wie der Druck eines Gases, unabhängig von der Natur der Moleküle einfach ihrer Zahl proportional und zwar ebenso gross wie der entsprechende Gasdruck ist (vergl. S. 93). Wenn also im Liter einer beliebigen Lösung c Gramm gelöster Substanz sich befinden, und der von diesen auf eine nur für das Lösungsmittel, nicht für den gelösten Stoff durchlässige Wand ausgeübte Druck bei der Temperatur t p Atmosphären beträgt, so berechnet sich das Molekulargewicht des gelösten Stoffes zu

$$M = 22,35\,(1 + 0,00367\,t)\,\frac{c}{p};$$

denn, wie Regnault's Bestimmungen lehren, übt eine g-Molekel eines beliebigen Gases, eingeschlossen in dem Raume eines Liters, bei 0^0 einen Druck von 22,35, bei t^0 einen Druck von $22,35\,(1 + 0,00367\,t)$ Atmosphären aus, und der osmotische Druck ist gleich diesem, multiplizirt mit dem Verhältniss der Molekülzahlen, nämlich $\frac{c}{M} : 1$, woraus sich obige Formel ergibt.

Nun stösst die direkte Bestimmung des osmotischen Druckes auf grosse experimentelle Schwierigkeiten und deshalb sind osmotische Messungen zur Molekulargewichtsbestimmung nur einmal gelegentlich von de Vries[3]) benutzt worden, welcher nach der plasmolytischen Methode durch Vergleich des bekannten osmotischen Druckes einer Pflanzenzelle mit dem einer Lösung von Raffinose das Molekulargewicht dieser bestimmte. Hingegen sind wir im Besitze einer Anzahl Methoden zur indirekten Messung des osmotischen Druckes, die einfacher und genauer zum Ziele führen; da die Erniedrigung des Gefrierpunktes, der Dampfspannung und der Lösungstension, welche ein Lösungsmittel durch Zusatz fremder Substanz erfährt, ihrem osmotischen Drucke proportional ist, so führt die Messung jener Erniedrigungen unmittelbar zu einer Molekulargewichtsbestimmung.

---

[1]) B. **22.** 140; **23.** 919, 1701.
[2]) B. **24.** 724 (1891).
[3]) Cr. **106.** 751 (1888).

Gefrierpunktserniedrigung. Wenn ein Zusatz von m g eines Stoffes zu 100 g Lösungsmittel dessen Gefrierpunkt um t^0 herunterdrückt, so berechnet sich das Molekulargewicht der gelösten Substanz zu

$$M = E\frac{m}{t};$$

E, die „molekulare Gefrierpunktserniedrigung" ist durch die Schmelzwärme W eines Gramms des Lösungsmittels, ausgedrückt in g-cal., und durch seine absolute Schmelztemperatur T gegeben:

$$E = 0{,}02\frac{T^2}{W}.$$

Fig. 8.

In der Tabelle S. 91 sind die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen der bisher untersuchten Lösungsmittel verzeichnet. Die Gültigkeit der Formel setzt voraus, dass aus der Lösung das Lösungsmittel rein, nicht etwa als isomorphes Gemenge mit dem gelösten Stoffe ausfriert.

Zur Messung der Gefrierpunktserniedrigung sind eine grosse Anzahl, im Prinzipe jedoch nur unwesentlich verschiedener Apparate [1]) angegeben worden; es möge die Beschreibung des von Beckmann [2]) konstruirten folgen, der sich schnell eingebürgert hat und bei seiner Einfachheit mit grosser Genauigkeit die Gefrierdepression zu messen gestattet. Das Gefäss A (Fig. 8), welches zur Aufnahme des Lösungsmittels bestimmt ist, besteht aus einem starkwandigen Probirrohr mit seitwärts angesetztem Stutzen. Nachdem hierin 15—25 g des Lösungsmittels abgewogen sind, wird der aus dickem Platindrahte bestehende Rührer eingelassen und das Thermometer D mittelst Kork eingesetzt. Um das Probirrohr befestigt man mittelst eines übergeschobenen Korkes ein zweites weiteres B, welches als Luftmantel dient; das Ganze wird in das mit Kühlflüssigkeit versehene Batterieglas C eingesetzt, deren Temperatur man zweckmässig 2—5^0 unter dem Gefrierpunkte des Lösungsmittels wählt.

Die eigentliche Messung geschieht nun in der Weise, dass man zunächst das mit dem reinen Lösungsmittel beschickte Probirrohr direkt in die Kühlflüssigkeit eintaucht und unter stetigem Umrühren das Lösungsmittel ein wenig unterkühlt, bis eine Ausscheidung sehr fein vertheilten Eises eintritt, wobei das Thermometer plötzlich bis zum Gefrier-

---

[1]) Hollemann, B. **21.** 860 (1888); Auwers, ib. 701; Eykman, O. **4.** 497 (1889); Fabinyi, ib. **2.** 964 (1888); Klobukow, ib. **4.** 10 (1889).

[2]) O. **2.** 638 (1888).

punkte des Lösungsmittels ansteigt; hierauf erst wird das Probirrohr durch Umgeben des Luftmantels vor allzurascher Wärmeabgabe geschützt und die genaue Bestimmung des Gefrierpunktes des reinen Lösungsmittels ausgeführt. Sodann wird durch den Stutzen eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz eingeführt und der Gefrierpunkt der Lösung bestimmt; durch Subtraktion erhält man die stattgehabte Erniedrigung. Obwohl man hiernach bereits im Besitze aller Daten ist, um das Molekulargewicht der gelösten Substanz berechnen zu können, empfiehlt es sich doch durchaus, nach successivem Einführen weiterer Substanzmengen eine ganze Reihe von Bestimmungen auszuführen, um sich zu überzeugen, ob der Substanz ein von der Konzentration unabhängiges Molekulargewicht zukommt oder ob sie sich in einem mit der Konzentration variirenden Dissociationszustande befindet.

Bei Untersuchung von Lösungen grösserer Konzentration muss die Menge des sich ausscheidenden Eises möglichst beschränkt werden, um von der durch Ausfrieren eines Theiles des Lösungsmittels hervorgebrachten Konzentrationsänderung nicht zu grosse Fehler herbeiführen zu lassen, was durch einige Uebung unschwer erreicht werden kann. Zur Einbringung fester Substanz eignet sich ein einseitig zugeschmolzenes Glasrohr; zur Einführung von Flüssigkeiten bedient man sich passend einer dem Sprengel-Ostwald'schen Pyknometer nachgebildeten kleinen Spritzflasche. Neuerdings ist von Beckmann eine einfache Vorrichtung angegeben worden, welche auch die Untersuchung stark hygroskopischer Lösungsmittel ermöglicht[1]).

Da sich mit einiger Uebung die Bestimmungen des Gefrierpunktes bis auf wenige Tausendstel Grad ausführen lassen, so empfiehlt sich durchaus die Anwendung eines direkt in $^1/_{100}$ Grade getheilten Thermometers. Um ein solches für ein grösseres Temperaturintervall (-6 bis $+60^0$) brauchbar zu machen, hat Beckmann ein Thermometer konstruirt, dessen Kapillare in ein nach unten abgebogenes Quecksilberreservegefäss (siehe Fig. 8) ausläuft. Je nachdem man mit Lösungsmitteln von höherem oder niederem Erstarrungspunkt arbeitet, lässt man durch geeignetes Erwärmen und vorsichtiges Klopfen mehr oder weniger Quecksilber von der Kapillare sich abtrennen und in den unteren Theil des Reservoirs übertreten. Der Skalenwerth des Thermometers, auf den es allein ankommt, da man es nur mit Messungen von Temperaturdifferenzen zu thun hat, bleibt hierbei so gut wie ungeändert.

Als Lösungsmittel kommen vornehmlich Wasser, Eisessig und Benzol zur Verwendung.

Dampfdruckerniedrigung. Der von van't Hoff theoretisch, von Raoult experimentell begründete Satz, wonach die relative Dampfdruckerniedrigung, welche ein Lösungsmittel durch Zusatz eines nicht flüchtigen Stoffes erfährt, gleich der Anzahl gelöster Moleküle, dividirt durch die Anzahl Moleküle des Lösungsmittels ist, führt unmittelbar zu einer Molekulargewichtsbestimmung. Sei p der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bei einer beliebigen Temperatur, p' derjenige einer Lösung, in

[1]) O. 7. 323 (1891).

welcher auf 100 g Lösungsmittel m g gelöster Substanz kommen, so wird nach obigem Satze

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{m\, M_0}{M\, 100},$$

wenn M das Molekulargewicht der gelösten Substanz, M_0 dasjenige des Lösungsmittels, wie es sich aus einer Dampfdichtebestimmung ergibt, bedeutet. Es erscheint also

$$M = M_0 \frac{m\, p'}{100\,(p - p')},$$

in lauter der Messung direkt zugänglichen Grössen ausgedrückt.

Allein der praktischen Anwendung dieser Formel stellen sich nicht unbedeutende experimentelle Schwierigkeiten in den Weg. Es ist aus mancherlei Gründen keine einfache Aufgabe, den Dampfdruck einer Lösung genau zu messen, und da in obige Formel die Differenz zweier nur um wenige Prozente verschiedener Dampfdrucke eingeht, so ist man zu ihrer erfolgreichen Anwendung auf eine sehr exakte Messung der Dampfdrucke angewiesen. Auch die Wahl einer Versuchsanordnung[1]), welche die Differenz von Dampfdruck des reinen Lösungsmittels und der Lösung direkt und einfach zu messen gestattet, hat sich bis jetzt nicht erfolgreich treffen lassen. Erst in neuester Zeit ist Beckmann[2]) auf einem Umwege zum Ziele gelangt, indem er nach dem Vorgange von Raoult an Stelle der Dampfdruckerniedrigungen die jenen proportionalen Siedepunktserhöhungen bestimmte. Durch eine thermodynamische Betrachtung, welche von Arrhenius herrührt und derjenigen völlig analog ist, mit Hülfe deren wir S. 85 die Beziehung zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischem Druck ableiteten, gelangt man zu einer entsprechenden Beziehung zwischen Siedepunktserhöhung und osmotischem Druck, in welcher nur an Stelle der Schmelzwärme die Verdampfungswärme tritt. Die weitere Umformung führt dann zu der Gleichung

$$M = E \frac{m}{t},$$

worin m die frühere Bedeutung hat und t die beobachtete Siedepunktserhöhung darstellt. E, die „molekulare Siedepunktserhöhung“, berechnet sich aus der Verdampfungswärme l von 1 g des Lösungsmittels und seinem Siedepunkte in absoluter Zählung T

$$E = \frac{0{,}02\, T^2}{l}.$$

Dieselbe findet sich, wie sie sich in vorzüglicher Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch ergeben hat, in der folgenden kleinen Tabelle für die bisher untersuchten Lösungsmittel verzeichnet:

---

[1]) Will u. Bredig, B. **22.** 1084 (1888); Beckmann, O. **4.** 532 (1889).

[2]) O. **4.** 532 (1889) und **6.** 437 (1890). Vergl. auch Raoult, C. r. **87.** 167 (1878).

	E	T		E	T
Benzol	26,7	273 + 80	Aethylalkohol . .	11,5	273 + 78
Chloroform . . .	36,6	273 + 61	Aethylacetat . .	26,1	273 + 75
Aethylenbromid .	63,2	273 + 132	Aethyläther . . .	21,1	273 + 35
Schwefelkohlenstoff	23,7	273 + 46	Wasser	5,2	273 + 100
Essigsäure . . .	25,3	273 + 118	Aceton	16,7	273 + 56

Die Messung der Siedepunktserhöhung lässt sich in dem umstehend abgezeichneten Apparate (Fig. 9) mit grosser Genauigkeit ausführen [1]). Als Siedegefäss dient ein dreifach tubulirtes Kölbchen A, dessen Boden von einem mit Einschmelzglas umgebenen dicken Platindrahte durchsetzt und welches zur Hälfte mit Glasperlen ausgefüllt ist. Durch den einen Tubus wird das Thermometer eingeführt, das wie beim Gefrierapparat mit einem Quecksilberreservoir an seinem oberen Ende versehen und so für Temperaturen von 30—120° brauchbar gemacht wird. Durch den mittleren Tubus b geht ein Rückflussrohr B, welches mit einem Dampfloch d versehen ist, das als Weg für die Dämpfe zum Rückflusskühler frei bleibt; als solchen verwendet man wegen seiner energischen Kühlung zweckmässig den von Soxhlet angegebenen und verschliesst ihn zum Schutze gegen die Feuchtigkeit der Luft mit einem Chlorcalciumrohr. Der dritte Tubus C dient zum Einführen der zu lösenden Substanz. Bei Ausführung der Messung wird das Kölbchen mit einer gewogenen oder auch mittelst Pipette abgemessenen Quantität Lösungsmittel beschickt, und, von dem Asbestmantel M zum Schutze gegen zu raschen Wärmeaustausch umgeben, mittelst einer konstant brennenden und passend regulirten Gasflamme erhitzt; man richtet die Wärmezufuhr etwa so ein, dass alle 10—20 Sekunden aus dem Rückflusskühler B ein Tropfen herunterfällt. Um die oberen Theile des Apparates gegen Erhitzung zu schützen, dienen zwei Asbestplatten, von denen die obere kreisförmig ausgeschnitten ist, als Unterlage. Die Wärmezufuhr wird grösstentheils durch den am Boden des Siedegefässes angebrachten Platindraht vermittelt, welcher die untere Asbestplatte berührt; infolge dessen entwickeln sich die Dampfblasen in der kochenden Flüssigkeit an seinem oberen Ende, müssen wegen des Füllmaterials in Schlangenlinien die darüberstehende Flüssigkeit passiren und haben so die genügende Zeit, sich mit ihr in das dem äusseren Drucke und der Konzentration der Lösung entsprechende Temperaturgleichgewicht zu setzen. Nachdem die Temperatur bis auf wenige Tausendstel Grad konstant geworden ist, wird der zu lösende Körper in gewogenen Quantitäten durch den Tubus C eingeführt, und zwar feste Körper in Gestalt grösserer Stücke oder in Pastillenform, flüssige mittelst der beigezeichneten Pipette (Fig. 10). Wie bei der Gefriermethode empfiehlt es sich auch hier, mehrere Bestimmungen hinter einander mit immer zunehmenden Konzentrationen auszuführen.

Die oben angegebenen Formeln setzen voraus, dass der gelöste

---

[1]) Beckmann, O. **4.** 543 (1889).

Körper an der Verdampfung nicht theilnimmt. Neuerdings hat Verfasser[1]) die Theorie des Beckmann'schen Siedeapparates für den Fall erweitert, dass auch der gelöste Stoff flüchtig ist; es hat sich im Einklang mit diesbezüglichen Versuchen herausgestellt, dass bei nicht zu geringer Flüchtigkeit des gelösten Stoffes einfach aus der Abhängigkeit der Siedepunktsveränderungen, die hier in einer Erhöhung oder Erniedrigung bestehen können, von der Konzentration stets ein unzweideutiger Schluss auf den Molekularzustand der gelösten Substanz gezogen werden kann; ist derselbe der gleiche für die Substanz in Lösung und als Gas, so sind die Siedepunktsveränderungen der Konzentration proportional und es treten sofort die grellsten Abweichungen von einfacher Proportionalität auf, sobald dieses nicht mehr der Fall ist.

Fig. 9. Fig. 10.

Löslichkeitserniedrigung. Eine dritte Methode, welche seit Kurzem zu den beiden soeben beschriebenen Raoult-van't Hoff'schen Methoden hinzugekommen ist, beruht auf dem vom Verfasser[2]) theoretisch und experimentell begründeten Satze; wonach die relative Erniedrigung der Löslichkeit, welche ein Lösungsmittel (z. B. Aether) einem zweiten (z. B. Wasser) gegenüber infolge Zusatzes eines fremden Stoffes erfährt, gleich der Anzahl gelöster Moleküle des fremden Stoffes, dividirt durch die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels ist. Bezeichnet also L die Löslichkeit des reinen, L′ die Löslichkeit des mit m g Substanz auf 100 g versetzten Lösungsmittels dem zweiten gegenüber, so berechnet sich das Molekulargewicht der gelösten Substanz genau wie

[1]) O. **8.** 16 (1891).
[2]) O. **6.** 16 (1890).

aus der Dampfdruckerniedrigung in lauter direkt bestimmbaren Grössen ausgedrückt zu

$$M = M_0 \frac{m L'}{100 (L - L')},$$

worin M_0 das Molekulargewicht des ersten Lösungsmittels, welches ihm im zweiten zukommt, bedeutet.

Zur Bestimmung der Löslichkeiten kann man sich einer beliebigen, chemischen oder physikalischen Methode bedienen, und zwar gebraucht man nicht die absoluten Werthe jener, sondern nur das Verhältniss der Löslichkeiten vor und nach dem Zusatze der Substanz. Bei Anwendung von Aether und Wasser [1]) kann man sich vortheilhaft zur Bestimmung der Aenderung der Löslichkeit des Beckmann'schen Gefrierapparates bedienen, welcher mit 20 cc Aether und 5 cc Wasser beschickt wird. Der Gefrierpunkt des Wassers liegt dann bei derjenigen Temperatur, welche der durch seinen der Sättigung entsprechenden Aethergehalt bedingten Gefrierpunktserniedrigung (— 3,85°) entspricht. Löst man nun einen dritten Stoff im Aether auf, so sinkt nach dem voranstehenden Satze die Löslichkeit des Aethers im Wasser seinem Molekulargehalte an fremder Substanz entsprechend und der Gefrierpunkt des Wassers wird steigen. Diese Gefrierpunktserhöhung lässt sich scharf bestimmen und ist die Methode, wie zahlreiche Versuche gezeigt haben, derselben Genauigkeit fähig wie die Raoult-van't Hoffschen. Voraussetzung ist, ähnlich wie bei Bestimmungen nach der Siedemethode die Nichtflüchtigkeit, so hier die Unlöslichkeit der betreffenden Substanz in Wasser.

Rolle des Lösungsmittels. Die im Vorangehenden dargelegten Methoden, um das Molekulargewicht von in Lösung befindlichen Stoffen zu bestimmen, beruhen sämmtlich auf dem gleichen Prinzipe, welches eben in der Messung ihres osmotischen Druckes und seiner Verwerthung im Sinne der von van't Hoff verallgemeinerten Avogadro'schen Regel besteht. Demgemäss haben bis jetzt diese Methoden, die an sich so verschiedenartig zu sein scheinen, immer zu dem gleichen Resultate geführt, wo es sich um die Untersuchung gleicher in gleichen Lösungsmitteln gelöster Stoffe handelte. Wohl aber sind zahlreiche Fälle bekannt, in denen dem nämlichen gelösten Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln ein verschiedener Molekularzustand zukommt; so besteht Essigsäure in Benzol zu nicht zu geringer Konzentration gelöst fast ausschliesslich aus der Formel $(CH_3COOH)_2 = 120$, in Aether aus der Formel $CH_3COOH = 60$ entsprechenden Molekülen und in Wasser ist sie, allerdings erst bei sehr grossen Verdünnungen, zum grössern Theile in die beiden Ionen $\overset{-}{CH_3COO}$ und $\overset{+}{H}$ gespalten; im Gaszustande schliesslich finden wir diesen Stoff je nach den äusseren Umständen mehr oder weniger vollständig in die „normalen" Moleküle CH_3COOH dissociirt.

Dieses Resultat spricht natürlich keineswegs gegen die Richtigkeit der Methode und ist auch nicht einmal befremdlich; der Molekularzustand eines vergasten oder gelösten Stoffes ändert sich eben nicht nur mit den äusseren Bedingungen der Temperatur und des Druckes, wofür

---

[1]) O. **6.** 573 (1890).

ja zahllose Beispiele vorliegen, sondern er kann im letzteren Falle auch ein verschiedener werden je nach der Natur des Lösungsmittels, von dem wir den Stoff lösen lassen.

Es erhebt sich nun die Frage, ob nicht die veränderte Molekulargrösse eines im Gaszustande und eines in Lösung befindlichen Stoffes auf eine chemische Einwirkung des Lösungsmittels zurückzuführen ist. Die Beantwortung dieser Frage beansprucht hervorragendes Interesse, war zu erbringen jedoch zur Zeit unmöglich. Denn es muss betont werden, dass eine etwaige Verbindung der Moleküle des Lösungsmittels mit denen des zu geringer Konzentration gelösten Stoffes offenbar keine Aenderung des osmotischen Druckes letzterer zur Folge hat und demgemäss auch nicht in den für die Gefrierpunktserniedrigung etc. erhaltenen Zahlen zum Ausdrucke gelangt. Während wir also mit grösster Sicherheit z. B. behaupten können, dass. wenn wir Chlorkalium in viel Wasser lösen, das Kalium- und Chorion nicht mit einander zu einem Molekülkomplexe verbunden sind, bleibt es unbestimmt, ob nicht etwa das freie Kalium- oder Chlorion je an ein oder mehrere Moleküle Wasser gekettet ist, ob nicht mit andern Worten eine Hydratisirung der Ionen stattgefunden hat. Ob vielleicht die „dissociirende Kraft" gerade des Wassers als Lösungsmittels in seiner Fähigkeit, mit den gelösten Stoffen eine Verbindung einzugehen, sie zu hydratisiren, begründet ist, wissen wir nicht und wir kennen weder einen gewichtigen Grund, der dafür, noch einen, der dagegen spräche. Und es gilt allgemein, was oft übersehen wurde, dass die osmotische Methode über eine etwaige Zusammenlagerung der Moleküle des Lösungsmittels mit denen des gelösten Stoffes keinen Aufschluss gibt. (Näheres siehe „Verwandtschaftslehre".)

Molekulargewicht flüssiger und fester Körper. Ebenso muss vor einem zweiten, oft begangenen Irrthume bezüglich obiger Methode gewarnt werden; man hat gemeint, dass sie auch über die Molekulargrösse des Lösungsmittels selber im tropfbar flüssigen Zustande Aufschluss gäbe. So glaubte man die van't Hoff'sche Dampfdruckformel, wonach die relative Dampfdruckerniedrigung gleich der Anzahl der Moleküle des gelösten Stoffes dividirt durch die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels ist, hierzu verwenden zu können. Allein bei Anwendung dieser Formel kommt die Molekulargrösse nicht des tropfbarflüssigen, sondern des vergasten und unter dem Drucke des gesättigten Dampfes stehenden Lösungsmittels in Betracht, wie ohne Weiteres aus der S. 83 gegebenen Ableitung der Dampfdruckformel hervorgeht.

Die Sache liegt vielmehr zur Zeit so, dass wir über die Molekulargrösse flüssiger und fester Stoffe nichts Sicheres aussagen können, wenn auch die Rechnungen, die van der Waals (S. 44 ff.) über die Kompression der Kohlensäure und anderer Stoffe angestellt hat, mit grosser Wahrscheinlichkeit dafür sprechen, dass der Molekularzustand im flüssigen Zustande im Allgemeinen von dem im gasförmigen nicht sehr verschieden ist. Gegenüber der Frage schliesslich, ob mit dem Uebergange aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand ein Zerfall von Molekularkomplexen verbunden ist, sind wir in noch viel höherem Grade auf blosse Vermuthungen angewiesen.

III. Kapitel.

Weiterer Ausbau der Molekularhypothese.

Allotropie und Isomerie. Die Eigenschaften aller Stoffe ändern sich mit den äusseren Bedingungen, unter denen wir sie untersuchen. Diese äusseren Bedingungen, welche auf das physikalische wie chemische Verhalten der Stoffe den grössten Einfluss ausüben, sind in erster Linie Temperatur und Druck; aber auch Magnetisirung, Elektrisirung, Belichtung etc. vermag je nach Umständen auf die Eigenschaften in dem einen oder andern Sinne modifizirend einzuwirken. Einer Beschreibung des Verhaltens eines chemisch individualisirten Stoffes muss also stets die Angabe zugefügt werden, unter welchen äusseren Bedingungen jenes untersucht worden ist.

Ferner sind unter allen Umständen die Eigenschaften zweier Stoffe verschiedener chemischer Zusammensetzung verschieden; im physikalischen wie chemischen Verhalten einer Verbindung tritt stets eine Aenderung ein, wenn wir auch nur ein Atom in ihrem Moleküle durch ein anderes ersetzen, aber diese Aenderung ist von sehr variablem Betrage. Atome, die sich im Molekülverbande gegenseitig ersetzen können, ohne dass der ganze Habitus der Verbindung eine durchgreifende Umwandlung erfährt, nennen wir chemisch verwandt; in den Elementen, welche eine Vertikalkolumne des periodischen Systems (S. 121) ausfüllen, haben wir eine Anzahl Gruppen derartiger chemisch verwandter Elemente kennen gelernt. Wenn also häufig auch die Aenderung der Eigenschaften einer Verbindung bei Ersatz eines Atoms durch dasjenige eines ähnlich sich verhaltenden Elementes nur eine geringfügige ist, so ist sie doch in allen Fällen unzweifelhaft vorhanden; zwei in allen Eigenschaften sich gleich verhaltende Stoffe müssen also gleiche Zusammensetzung besitzen.

Keineswegs aber ist der umgekehrte Schluss zulässig, dass, wenn sich zwei Stoffe unter gleichen äusseren Bedingungen untersucht verschieden verhalten, sie auch von verschiedener Zusammensetzung sein müssen. Weder bei Elementen noch bei Verbindungen trifft dies zu, wie bereits die Fähigkeit der Stoffe lehrt, unter gleichen äusseren Bedingungen verschiedenen Aggregatzustand anzunehmen. Wir kennen ferner viele im festen Aggregatzustande befindliche Elemente in verschiedenen Modifikationen, die wir „allotrope Zustände" nennen; Phosphor ist uns in der gelben und rothen Modifikation bekannt, und ist dies Element in diesen beiden Zuständen bei gleichen äusseren Bedingungen so sehr in seinem physikalischen Verhalten wie chemischer Reaktionsfähigkeit verändert, dass man leicht zwei auch stofflich unterschiedene Körper vor sich zu haben glauben möchte; Kohle kommt in der Natur als Diamant, Graphit und sogenannter amorpher Kohlenstoff vor; Schwefel erscheint je nach seiner Darstellungsweise in rhombischer oder monosymmetrischer Krystallform u. s. w. Worauf die Verschiedenheit der allotropen Modifikationen starrer Elemente zurückzuführen ist, wissen wir nicht; aber im Sinne der atomistischen Hypothese liegt die Annahme nahe, dass die Atome in verschiedener Anzahl oder

in verschiedener Weise zum Molekülverbande zusammengetreten sind. Nähere Anhaltspunkte zur Prüfung dieser Annahme fehlen uns freilich zur Zeit, da einen Einblick in die molekulare Konstitution fester Stoffe zu gewinnen bisher nicht möglich war.

Viel häufiger noch finden wir den Fall, dass eine chemische Verbindung, und zwar nicht nur in fester Form, sondern in allen Aggregatzuständen, in verschiedenen Modifikationen vorkommen kann. Derartige Verbindungen nennen wir isomer; gerade bei Erklärungen der Isomeriefälle hat die Molekularhypothese Ausgezeichnetes geleistet, indem sich an ihrer Hand neue Fälle isomerer Verbindungen häufig haben auffinden lassen, und umgekehrt finden wir in der Geschichte der theoretischen Chemie wiederholt die Thatsache, dass das Bestreben, gewisse neue Isomerieverhältnisse aufzuklären, zu einem weiteren kühnen Ausbau der Molekularhypothese geführt hat, welcher seinerseits wiederum fördernd auf die experimentelle Forschung zurückwirkte.

Konstitution der Moleküle. Man kann nun zunächst fragen, ob die Verschiedenheiten der Eigenschaften isomerer Verbindungen in einer Verschiedenheit der Molekulargrösse begründet, also darauf zurückzuführen sei, dass die Atome zum Moleküle der Verbindung zwar in gleichem Mengenverhältniss, aber in ungleicher Zahl sich vereinigt haben. Die Erfahrung antwortet hierauf, dass zwar häufig dieser Umstand sicherlich zur stofflichen Verschiedenheit beiträgt, aber keineswegs zur Erklärung aller Isomerieverhältnisse hinreichend ist. Neben Stoffen von gleicher Zusammensetzung und verschiedener Molekulargrösse, wie Acetylen, C_2H_2, und Benzol, C_6H_6 (Isomerie im weiteren Sinne oder Polymerie), sind besonders unter den Kohlenstoffverbindungen viele Stoffe bekannt, die bei von einander aufs deutlichste abweichendem physikalischem und chemischem Verhalten gleiche Molekulargrösse mit gleicher Zusammensetzung vereinen. (Isomerie im engeren Sinne oder Metamerie.)

Die Existenz der metameren Verbindungen gibt uns ein Mittel an die Hand, zu bestimmteren Vorstellungen über die Art des Zusammentritts der Atome zum Molekül überzugehen; sie schliesst zunächst die Annahme aus, dass die Atome einer chemischen Verbindung im Molekülverbande, ähnlich etwa wie die Moleküle eines homogenen Flüssigkeitsgemisches, alle nur denkbaren Lagen gegen einander einnehmen können; andernfalls müsste ja, ebenso wie durch Zusammenbringen bestimmter Substanzmengen verschiedener Stoffe nur ein einziges physikalisches Gemisch von ganz bestimmten Eigenschaften erzeugt werden kann, so auch bei einem Zusammentritt einer gewissen Anzahl Atome verschiedener Elemente zum Moleküle einer chemischen Verbindung die letztere immer von gleichen Eigenschaften resultiren, was eben durch die Möglichkeit, zu metameren Verbindungen zu gelangen, widerlegt wird. Es muss vielmehr die Annahme gemacht werden, dass zwischen den Atomen im Moleküle gewisse Kräfte wirksam sind, welche ihre relative Lage bestimmen, und dass je nach der Art des Zusammentritts der Atome diese relative Lage wechseln kann. Die Verschiedenheiten des physikalischen und chemischen Verhaltens metamerer Verbindungen müssen also auf eine Verschiedenheit der Anordnung der Atome im Moleküle oder, wie man sagt, auf eine verschiedene Konstitution des Moleküls zurückgeführt werden.

Man darf sich nicht verhehlen, dass man im Bestreben, die Atomistik vom dargelegten Gesichtspunkte aus weiter zu verfolgen und zu bestimmten Vorstellungen über die Anordnung der Atome im Molekül überzugehen, ein Gebiet von völlig hypothetischer Natur zu betreten sucht, welches wohl kaum je auf andere Weise als getragen von den Schwingen kühner Phantasie wird erreicht werden können. Die aus diesem Grunde wohl gelegentlich an die ernste Naturforschung gerichtete Forderung, von einem derartigen Bemühen überhaupt Abstand zu nehmen, erscheint trotzdem unberechtigt; denn eine solche Forderung würde einerseits dem Verzicht auf den Gewinn anschaulicher Vorstellungen über manch wichtige Naturerscheinung gleich kommen, deren weder der Experimentator noch der Theoretiker entrathen kann, und anderseits wenig dem Grundprinzip naturwissenschaftlicher Methodik entsprechen, welches eine als nützlich und fruchtbringend erkannte Hypothese, wie sie die atomistische ist, bis in alle Konsequenzen zu verfolgen gebietet.

Die chemischen Kräfte. Weder über die Natur der Kräfte, welche die Atome im Molekülverbande zusammenhalten und sie daran hindern, ihrer Wärmebewegung folgend auseinanderzufahren, noch über ihr Wirkungsgesetz wissen wir zur Zeit etwas Bestimmtes; doch haben wir viele Gründe zu der Annahme, dass diese chemischen Kräfte ähnlich wie die zur Erklärung der Kapillaritäts- und verwandter Erscheinungen angenommenen nur in unmittelbarer Nähe der Atome wirken und mit der Entfernung sehr schnell abnehmen. Zur Erklärung der verschiedenen Reaktionsfähigkeit der Elemente und der verschiedenen Festigkeit, mit der die Atome in den einzelnen Verbindungen an einander gekettet sind, müssen wir ferner annehmen, dass die gegenseitige Wechselwirkung der Atome mit der Natur der letzteren im höchsten Maasse sich ändert; zur Erklärung des Umstandes ferner, dass auch gleichartige Atome zu einem Moleküle sich vereinigen können, müssen wir weiterhin annehmen, dass auch zwischen den Atomen des gleichen Elementes chemische Kräfte wirksam sind, welche ebenfalls mit seiner Natur ausserordentlich variabel sind.

Die Beantwortung der Frage, wie diese Kräfte mit der Natur der reagirenden Elemente variiren, wird ausserordentlich erschwert durch den Umstand, dass in der überwältigenden Mehrzahl von Reaktionen nicht eine einzige Wechselwirkung, sondern der Unterschied mehrerer Wechselwirkungen zur Geltung kommt. Bei der Bildung von Chlorwasserstoff z. B.

$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$$

ist keineswegs die sogen. Affinität zwischen Wasserstoff und Chlor allein maassgebend, sondern bevor je ein Atom der beiden reagirenden Elemente in Wechselwirkung treten kann, muss das Band gelockert sein, welches je zwei Atome derselben im Molekül H_2 und Cl_2 zusammenhält. Geht die Reaktion im Sinne obiger Gleichung von links nach rechts vor sich (wie es bei nicht zu hohen Temperaturen geschieht), so kommt sie gegen die Affinität der H- und Cl-Atome unter einander und im Sinne der Affinität zwischen H und Cl zu Stande; geht die Reaktion im Sinne obiger Gleichung von rechts nach links vor sich (wie es bei sehr hoher Temperatur geschieht), so kommt sie umgekehrt gegen die Affinität der zwischen verschiedenartigen und im Sinne der zwischen den gleichartigen Atomen wirkenden Affinität zu Stande, und ähnlich liegt

die Sache bei fast allen näher studirten Reaktionen, so dass aus dem Verlauf einer Reaktion in den seltensten Fällen ein einfacher Schluss auf die Intensität der chemischen Kräfte gestattet ist. Die Affinität ändert sich mit den äusseren Bedingungen der Temperatur und des Druckes sicherlich in allen Fällen, wenn auch qualitativ sehr verschieden; aber wo die Aenderung zu suchen ist, bleibt uns häufig gänzlich unbekannt. Wir vermögen z. B. nicht anzugeben, ob im obigen Falle die Affinität zwischen den gleichartigen und ungleichartigen mit der Temperatur zunimmt oder abnimmt; wir können nur aus dem Reaktionsverlaufe schliessen, dass bei niederer Temperatur die Affinität zwischen den ungleichartigen, bei sehr hoher Temperatur diejenige zwischen den gleichartigen überwiegt.

Um zu einem näheren Einblick in die Wirkungsweise der Verwandtschaftskräfte zu gelangen, muss man offenbar auf diejenigen Reaktionen zunächst das Augenmerk richten, wo jene in möglichster Einfachheit zum Ausdruck gelangen; diese ist nun dort anzutreffen, wo ein Molekülkomplex in einfachere sich spaltet (Dissociation) oder umgekehrt mehrere Moleküle zu einem komplizirteren zusammentreten (Addition); hier geht der chemische Umsatz entweder gegen den Sinn oder im Sinne nur einer Affinität vor sich. Der einfachste Fall ist hier wiederum der, dass zwei Elementaratome zu einem Moleküle sich vereinigen, oder umgekehrt ein zweiatomiges Molekül eines Elementes sich spaltet, wie es z. B. bei der Dissociation des Joddampfes der Fall ist:

$$J_2 = J + J.$$

Die Untersuchung der Bedingungen, unter welchen diese Reaktionen zu Stande kommen, unterrichtet uns über die Affinität, die zwischen den betreffenden Elementaratomen wirksam ist; von einem eingehenden Studium solcher einfachen Fälle dürfte vielleicht ein Fortschritt in diesen Fragen zu erhoffen sein, welche bisher ihrer Beantwortung so fern liegen.

Valenzlehre. Ohne auf bestimmte Vorstellungen über die Natur der chemischen Affinität einzugehen, war es möglich, die Art der Verkettung der Atome im Molekül nach einem gewissen Schema zu betrachten, welches den Ueberblick und die Klassifizirung der chemischen Verbindungen nicht nur ausserordentlich erleichtert, sondern auch ihre Reaktionsfähigkeit in mancher Hinsicht verständlich und dem Gedächtnisse leicht fassbar macht. Viele Beobachtungen führten zur Erkenntniss, dass häufig Elemente oder Radikale sich im Molekülverbande gegenseitig ersetzen können, ohne dass die Eigenschaften und insbesondere die Reaktionsfähigkeit der Moleküle eine durchgreifende Aenderung erfährt. In sehr vielen Fällen ist es z. B. möglich gewesen, in das Molekül an Stelle des Wasserstoffatoms ein Atom der Elemente F, Cl, Br, J, Li, Na, K etc. oder gewisse Atomgruppen wie NH_2, NH_4, CH_3, C_2H_5, C_6H_5 etc. einzuführen, immer zwar unter gleichzeitiger Aenderung des physikalischen und chemischen Verhaltens der Verbindung, aber anderseits niemals ohne dass einzelne deutlich ausgesprochene Aehnlichkeiten zwischen der neuen und der ursprünglichen Verbindung bestehen blieben. Diese auf ein ungemein reichhaltiges Beobachtungsmaterial gegründete Erfahrung fasste man in dem Satze zusammen, dass solche Elemente oder Radikale einander chemisch gleichwerthig oder äquivalent seien. Andere derartige chemisch gleichwerthige Elemente sind O, Mg, Zn, Ca, Sr,

Ba etc., die ebenfalls im Molekülverbande häufig sich leicht und in einer Weise ersetzen lassen, welche den ganzen Habitus der Verbindung nicht von Grund auf ändert; in den Vertikalreihen der auf S. 122 befindlichen Tabelle ist eine Anzahl Gruppen derartiger Elemente aufgeführt.

Man hat nun weiterhin die Beobachtung gemacht, dass auch Elemente von chemisch nicht gleichwerthigen Gruppen häufig einander leicht ersetzen können, aber nicht in der Weise, dass einfach ein Atom eines Elements an Stelle eines andern in das Molekül eingeführt werden kann, sondern dass dieser Ersatz nur so erfolgt, dass an Stelle einer Anzahl Atome des Elementes der einen Gruppe eine verschiedene Anzahl Atome eines Elementes der andern Gruppe tritt; zwei Atome H, Li, Na, F, Cl etc. können z. B. häufig ein Atom O, Mg etc. ersetzen. Auf diesem Wege gelangt man zu einer Vergleichung des chemischen Werthes oder der Valenz von zu verschiedenen Gruppen gehörigen Elementen und zu einer quantitativen Bestimmung derselben. Da kein Element bekannt ist, dessen Atome in grösserer Anzahl als eines an Stelle des Wasserstoffes treten können, so gilt die Valenz des letzteren als Einheit, d. h. man bezeichnet den Wasserstoff und verwandte Elemente als einwerthig. Dann muss der Sauerstoff etc. als zweiwerthig, der Stickstoff, Phosphor etc. als dreiwerthig, Kohlenstoff, Silicium etc. als vierwerthig aufgefasst werden u. s. w.

Zur Erklärung dieses Verhaltens nimmt man gewöhnlich an, dass die chemische Kraft der Elementaratome nicht gleichmässig im Raum nach allen Richtungen wirkt, wie z. B. von der Anziehung eines gravitirenden Massenpunktes oder von der gegenseitigen Anziehung der Moleküle einer Flüssigkeit (S. 44) vorausgesetzt werden muss, sondern dass die Affinität ausschliesslich oder vorzugsweise in gewissen Richtungen wirksam ist; die Zahl dieser bevorzugten Richtungen oder Strahlen entspricht nach dieser Anschauung dem chemischen Werthe des Atoms. Die chemische Kraft des Wasserstoffs wirkt also nur nach einer Richtung, diejenige des Sauerstoffs nach zweien, des Kohlenstoffs nach vieren u. s. w. Den Zusammenhalt der Atome im Molekülverbande denkt man sich in der Weise erzeugt, dass je eine von einem Atome ausgehende Kraftlinie in die von einem andern Atome ausgehende übergeht, dass mit andern Worten die Valenzen der verschiedenen Atome sich gleichsam gegenseitig sättigen.

Durch die soeben dargelegten Anschauungen erhält man einen Ueberblick, wenn auch nicht über alle existenzfähigen Verbindungen, so doch wenigstens im Grossen und Ganzen über die, welche sich vorzugsweise und leicht bilden und durch relativ grosse Beständigkeit ausgezeichnet sind. So werden zwei einwerthige Elemente, wie Chlor und Wasserstoff, oder zwei zweiwerthige, wie Calcium und Sauerstoff, im Sinne obiger Annahmen und im Einklang mit der Erfahrung zu folgenden Verbindungen von grosser Stabilität

$$H—Cl \text{ und } Ca=O$$

vorzugsweise zusammenzutreten geneigt sein; die verbindenden Striche sollen, wie allgemein üblich, die ineinander einmündenden Kraftlinien repräsentiren. Aehnlich wird die Bildungsfähigkeit von Molekülen wie

$$\mathrm{N}{\begin{matrix} \diagup \mathrm{H} \\ -\mathrm{H} \\ \diagdown \mathrm{H} \end{matrix}} \text{ oder } \begin{matrix} & \mathrm{H} & \\ & | & \\ \mathrm{H}- & \mathrm{C} & -\mathrm{H} \\ & | & \\ & \mathrm{H} & \end{matrix}$$

ohne Weiteres verständlich. Dass auch gleichartige Atome zu Molekülkomplexen, wie

$$\mathrm{H{-}H}, \quad \mathrm{O{=}O} \text{ u. s. w.}$$

zusammentreten können, bietet nichts Ueberraschendes, weil man zur Erklärung ihrer Konstitution nach demselben Schema wie bei der Vereinigung ungleichartiger verfahren kann; wir müssen eben bezüglich der Sättigungsfähigkeit der Valenzen die ganz allgemeine Annahme machen, dass jede Valenz durch jede andere, gleichgültig von welchem Atome sie ausgeht, gesättigt werden kann, wenn auch quantitative Unterschiede der durch die Sättigung vollzogenen Verkettung der Atome im weitgehendsten Maasse vorhanden sind.

Dualistische und unitarische Anschauungsweise. Wenn man aber auch, wie soeben betont, daran festhalten muss, dass nach der bisherigen Erfahrung die gegenseitige Sättigungsfähigkeit der Valenzen eine fast unbeschränkte ist, dass also ähnlich, wie alle ponderable Materie sich gegenseitig anzieht, gleichgültig, welches ihre Beschaffenheit sei, so auch je zwei der als Valenzen bezeichneten Kraftlinien unter geeigneten Umständen stets zur gegenseitigen Einwirkung zu gelangen vermögen, gleichgültig, von welchem Atome sie ausgehen, so ist andrerseits die Intensität dieser Einwirkung im höchsten Maasse sowohl von der Natur der beiden an einander gereihten wie von der Zahl und Beschaffenheit der anderen Atome abhängig, die ausserdem noch im Molekülverbande zugegen sind. Und da ist es nun sehr auffallend, dass im Grossen und Ganzen die Atome und die jenen in ihrem chemischen Verhalten vergleichbaren Atomkomplexe, die Radikale, sich in zwei Gruppen sondern lassen, zwischen denen ein polarer Gegensatz unverkennbar ist; während die zur nämlichen Gruppe gehörenden Atome und Radikale gegenseitig mehr oder weniger chemische Indifferenz zeigen, finden im allgemeinen zwischen den einzelnen Repräsentanten der einen und der anderen Gruppe sehr heftige Affinitätsäusserungen statt. Zur einen Gruppe gehören der Wasserstoff, die Metalle, Radikale wie NH_4 u. s. w., zur anderen die Halogene und die anderen Metalloide, Radikale wie OH, SO_4 u. s. w.

Die Existenz eines polaren Gegensatzes in der chemischen Wechselwirkung ist somit ganz unzweifelhaft und wird in ein noch helleres Licht durch die Vorgänge der Elektrolyse gerückt, bei welcher die Repräsentanten der ersten (positiven) Gruppe zur Kathode, diejenigen der zweiten (negativen) Gruppe zur Anode wandern; die Entdeckung desselben führten Davy und besonders Berzelius (1810) zur Aufstellung der elektrochemischen Theorie, welche jenen unläugbar vorhandenen Dualismus der gegenseitigen Affinität zum Leitstern der chemischen Forschung erhob, und jenen polaren Gegensatz aus demjenigen zwischen positiver und negativer elektrostatischer Ladung erklärte.

Allein alsbald erwies sich die Durchführung dieser Anschauung

als unmöglich; abgesehen von der mangelhaften Berücksichtigung, welche diese Theorie der physikalischen Seite der Frage zu Theil werden liess und wodurch sie sich bereits in ihren Prämissen unhaltbar machte, lernte man chemische Vorgänge kennen, welche in entschiedenstem Gegensatze zur ausschliesslich dualistischen Auffassungsweise standen; wie sollte man sich von ihrem Standpunkte aus die gegenseitige und zwar sehr energische Bindungsfähigkeit zweier gleicher Atome, welche man in den Molekülen vieler Elemente (wie H_2, O_2, Cl_2 u. s. w.) konstatiren muss, wie das abnorme Verhalten des Kohlenstoffs erklären, der Wasserstoff und Chlor, also je eins der am ausgesprochensten positiven und negativen Elemente, gleich fest zu binden im Stande ist?

Anstatt hieraus den Schluss zu ziehen, dass bei der chemischen Wechselwirkung neben polar (wie die elektrische Anziehung und Abstossung) ausserdem noch einheitlich (wie z. B. die Newton'sche Anziehung ponderabler Materie) wirkende Kräfte zur Geltung kommen, zog man es bis auf den heutigen Tag vor, im Gegensatz zum einseitig dualistischen Standpunkte von Berzelius sich einer nicht minder einseitigen unitarischen Anschauungsweise hinzugeben, was sich übrigens historisch schon einfach aus dem Umstande erklärt, dass bei der Beschäftigung mit den Kohlenstoffverbindungen, die den Gegenstand der aufblühenden organischen Chemie bildeten, in der That die dualistische Auffassung fast vollständig versagt. Es ist möglich, dass sie gegenwärtig, wo man den Erscheinungen der Elektrolyse wieder regeres Interesse entgegenbringt, mehr zu ihrem Rechte gelangen wird.

Veränderlichkeit des chemischen Werthes. Aus der Eigenschaft der chemischen Kräfte, mit den äusseren Bedingungen der Temperatur und des Druckes, der Gegenwart anderer Stoffe, schliesslich am meisten mit der Natur der in Wechselwirkung tretenden Atome veränderlich zu sein, erklärt sich die Mannigfaltigkeit der chemischen Umwandlungen; als die Hauptaufgabe der theoretischen Chemie muss diejenige bezeichnet werden, die Art der Veränderlichkeit der Affinität von den bezeichneten Faktoren in Maass und Zahl auszudrücken. Inwieweit diese Aufgabe gelöst ist, wird in der Verwandtschaftslehre besprochen werden; hier sei nur das vom Standpunkte der Valenzlehre Wichtige vorausgeschickt.

Sowohl die Zahl der Valenzen, welche ein Atom im Molekülverbande bethätigt, wie besonders die Intensität, mit welcher jene den Verband aufrecht erhalten, ist innerhalb gewisser Grenzen variabel. Während man über letzteren Punkt kaum je schwankend war, hat man die Lehre von der konstanten Valenz bis auf den heutigen Tag aufrecht zu erhalten gesucht, indem man einerseits die Möglichkeit, dass gewisse Valenzen ungesättigt bleiben können, zur Erklärung derjenigen Fälle einführte, wo ein Atom weniger Valenzen bethätigte als ihm zugeschrieben werden, und andrerseits durch Aufstellung des Begriffes der „Molekülverbindungen“ sich von der Existenzfähigkeit derjenigen Molekülkomplexe Rechenschaft gab, bei denen die Zahl der wirksamen Valenzen sich zu klein herausstellte, um ihren Zusammenhalt zu erklären. Es kann hier nicht erörtert werden, inwieweit bei diesen Erklärungsversuchen Worte sich zur rechten Zeit für den fehlenden Begriff des Wesens der Valenz einstellten; Thatsache bleibt jedenfalls,

dass es bisher nicht möglich war, unter die oben angedeuteten Strukturschemata alle chemischen Verbindungen zu rubriziren, und dass also vorläufig nichts anderes übrig bleibt, als von dem Wechsel des chemischen Werthes Notiz zu nehmen, wodurch ja übrigens die eminente Bedeutung der Valenzlehre für die chemische Systematik nicht sonderlich beeinträchtigt wird.

Allerdings hat sich für viele Verbindungen, bei denen auf den ersten Blick die Anzahl der bethätigten Valenzen zu klein erschien, später eine als mit der Valenzlehre im besten Einklange befindliche Konstitutionsformel auffinden lassen, wie besonders die unter Aufrechterhaltung der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs für die sogen. „ungesättigten Verbindungen" aufgestellten Strukturschemata überzeugend lehren; der einfache Kunstgriff, welcher hier zum gewünschten Endziele brachte, bestand bekanntlich in Einführung der Annahme, dass mehrere Valenzen zweier C-Atome sich gegenseitig sättigen können, eine Annahme, welche z. B. in der berühmten Kekulé'schen Auffassung der Konstitution des Benzols

```
          H
          |
          C
        /   \\
   H—C         C—H
     ||        |
   H—C         C—H
        \\   /
          C
          |
          H
```

theoretisch wie experimentell gleich bedeutende Triumphe gefeiert hat. Allein diese Erfolge, welche man der konsequenten Durchführung der Lehre von der konstanten Valenz verdankt, dürfen uns andrerseits nicht blind machen Thatsachen gegenüber, die wenigstens vorläufig uns vom gleichen Standpunkte unerklärlich scheinen. Ein besonders eklatanter Fall ist kürzlich von Nilson und Pettersson[1]) aufgefunden worden, welche die unzweifelhafte Existenz dreier Chloride des Indiums

$$\mathrm{In}-\mathrm{Cl}, \quad \mathrm{In}\begin{matrix}\diagup \mathrm{Cl} \\ \diagdown \mathrm{Cl}\end{matrix}, \quad \mathrm{In}\begin{matrix}\diagup \mathrm{Cl} \\ - \mathrm{Cl} \\ \diagdown \mathrm{Cl}\end{matrix}$$

selbst im Gaszustande nachwiesen; hier, wie ja auch bei dem zu den sonst so regelmässig sich verhaltenden organischen Verbindungen gehörigen Kohlenoxyd

$$\mathrm{C} = \mathrm{O}$$

bleibt eben nur die Auffassung übrig, dass zuweilen Valenzen überhaupt nicht zur Bethätigung kommen.

In der That führen denn auch die Anschauungen der kinetischen Gastheorie zu dem Resultate, dass derartig einfache Verhältnisse, wie sie die Lehre von der konstanten Valenz postulirt, kaum zu erwarten sind. Die sogen. Stabilität der chemischen Verbindungen erscheint hiernach als die Resultante zweier entgegengesetzter Kräfte, von denen die eine, die eigentliche chemische Kraft, die Atome im Molekülverbande

[1]) O. **2.** 669 (1888).

festzuhalten sucht, während die andere von der Wärmebewegung der Atome herrührend den Molekülverband zu lockern strebt. Von letzterer ist augenscheinlich, dass sie mit der Temperatur sich ändern und zwar ohne Zweifel zunehmen wird; über die Natur der ersteren wissen wir Nichts und können demgemäss auch Nichts über eine etwaige Aenderung mit der Temperatur aussagen. Je mehr die chemische Anziehung überwiegt, um so stabiler wird die Verbindung sein. Wir treffen hier also Verhältnisse an, welche vergleichbar sind denen, zu welchen die kinetische Theorie der Flüssigkeiten hinführte (S. 44), und wie die Dampfspannung einer Flüssigkeit, welche aus der Konkurrenz der Kräfte, die von der Wärmebewegung der Flüssigkeitsmoleküle herrühren, und derer, die von der Anziehung zwischen letzteren resultiren, als das Maass ihrer Fähigkeit zu vergasen angesehen werden muss, so erscheint hiernach die Dissociationsfähigkeit und damit auch die Reaktionsfähigkeit der Verbindungen durch die Konkurrenz analoger Kräfte bedingt. Im Sinne dieser Anschauungen erklärt sich ohne Weiteres die vielfach beobachtete Abhängigkeit der Stabilität der Molekülkomplexe von den äusseren Bedingungen der Temperatur und des Drucks; die hier gültigen Gesetze werden in der Verwandtschaftslehre ausführlich auseinandergesetzt werden. Man kann sich auf diesem Wege auch über den viefach beobachteten Wechsel des chemischen Werthes Rechenschaft geben, indem durch die Wärmebewegung der Atome im Molekül ja leicht die Wirkung einzelner der als Valenzen bezeichneten Kraftlinien zum Verschwinden gebracht werden kann.

Die Molekülverbindungen[1]. Mehr Schwierigkeiten als die Erklärung derjenigen Fälle, wo das Auftreten ungesättigter Valenzen zu verzeichnen ist, oder mit andern Worten Elementaratome in manchen Verbindungen weniger Valenzen bethätigen, als ihnen von der Valenzlehre zuerkannt werden müssen, bietet die Bildung wohl charakterisirter chemischer Verbindungen, bei denen mehr Valenzen vorhanden zu sein scheinen, als den sie zusammensetzenden Atomen nach ihrem sonstigen Verhalten zugesprochen werden kann. Wasser und viele Salze müssen als in sich vollkommen gesättigte Verbindungen aufgefasst werden, bei denen keine freien Valenzen zur Verkettung anderer Atome mehr verfügbar sind; trotzdem haben wir in den krystallwasserhaltigen Salzen offenbare chemische Verbindungen vor uns, die nach den Regeln der multiplen Proportionen zusammengesetzt sind. Der Bindung von Krystallwasser ist die Erscheinung vergleichbar, dass viele Salze als Doppelsalze ebenfalls in stöchiometrischen Verhältnissen zusammenkrystallisiren. Die Eigenschaft, nicht unzersetzt flüchtig zu sein, ist für diese Verbindungen keineswegs charakteristisch, sondern ihnen mit vielen andern gemeinsam, die sich aufs Beste den Regeln der Valenzlehre unterordnen. Hält man an der Dreiwerthigkeit des Phosphors fest, so erscheint die Existenz der auch im Gaszustande vorkommenden Moleküle PCl_5 unerklärlich. Methyläther vermag ein Molekül Salzsäure zu addiren, was mit der so hoch ausgebildeten Valenzlehre der organischen Verbindungen im strikten Widerspruch steht. Sieht man den Sauerstoff als konstant zweiwerthig an, so erscheint die Existenzfähigkeit von Molekülen der Grösse $(H_2O)_2$ uner-

[1] Vergl. A. Naumann, Die Molekülverbindungen. Heidelberg 1872.

klärlich und doch müssen wir ihr Vorkommen im Wasserdampfe wie in Lösung annehmen, wenn anders wir die absolute Gültigkeit von Avogadro's Regel und ihrer Uebertragung auf Lösungen in Zweifel ziehen wollten u. s. w.

Derartige durch Addition gesättigter Verbindungen entstandene Molekülkomplexe nennt man „Molekülverbindungen"; man nimmt vom Standpunkte der Valenzlehre an, dass die Komponenten dieser Aggregate bis zu einem gewissen Grade ihre Selbstständigkeit im neuen Komplexe gewahrt haben und dass die Verknüpfung nicht durch von Atom zu Atom gehende Kraftlinien geschieht, sondern dass eine von den ursprünglichen Molekülen aus wirkende Gesammtanziehung den Verband herstellt. Diese Anschauung trägt allerdings der Thatsache Rechnung, dass diese sogen. „Molekülverbindungen" im allgemeinen von auffallend geringer Stabilität sind; anderseits muss aber dagegen erinnert werden, dass sich ein charakteristischer Unterschied zwischen den gewöhnlichen und den Molekülverbindungen trotz allen Suchens weder in ihrem physikalischen noch chemischen Verhalten hat auffinden lassen, und dass strenggenommen zur Zeit aus den dargelegten Erscheinungen sich kein anderer Schluss ziehen lässt, als dass es unzweifelhaft chemische Verbindungen gibt, die in das Strukturschema der Lehre von der konstanten Valenz sich nicht einordnen lassen.

Kohlenstoffverbindungen. Fast ausnahmlos und mit grossem und unzweifelhaftem Erfolge hat sich bisher die Valenzlehre nur bei den Kohlenstoff- oder sogen. organischen Verbindungen durchführen lassen, woselbst es theils schon gelungen ist, theils in naher Aussicht steht, für jede wirklich existirende Verbindung von hinreichend bekannter Reaktionsfähigkeit ein theoretisch mögliches Strukturschema aufzustellen, welches uns die Quintessenz ihres chemischen Verhaltens repräsentirt. Der Grund hiervon ist wohl einmal darin zu suchen, dass in Folge der Fülle des Materials und der Mannigfaltigkeit der Verhältnisse gerade hier jede Theorie reichliche Gelegenheit fand, sich der Feuertaufe des Experiments zu unterwerfen; hauptsächlich aber findet die hohe Ausbildung der organischen Strukturchemie darin ihre Erklärung, dass nach Allem, was wir wissen, die Verhältnisse bei den organischen Verbindungen in der That einfacher liegen als anderswo, und dass der Kohlenstoff bei aller Mannigfaltigkeit seiner Verbindungen ein in vieler Hinsicht regelmässigeres Verhalten zeigt als andere Elemente.

Die Grundlage der organischen Strukturchemie bildet die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs, welche nach den vorbereitenden Arbeiten von Frankland mit Entschiedenheit gleichzeitig (1858) zuerst von Couper und Kekulé betont und von letzterem besonders in ihrer Fruchtbarkeit erkannt und nachgewiesen wurde. Indem man sich an Stelle der Wasserstoffatome des Methans

```
    H
    |
H—C—H
    |
    H
```

successive andere einwerthige Atome oder Radikale eingeführt oder zwei Wasserstoffatome durch ein zweiwerthiges Atom oder Radikal u. s. w. ersetzt denkt, gelingt es für das ganze Heer der Kohlenstoffverbindungen Strukturformeln aufzustellen, welche nicht nur im Sinne der Valenztheorie als möglich angesehen werden müssen, sondern auch dem mit ihrer Sprache Vertrauten Vieles über die Reaktionsfähigkeit und physikalischen Eigenschaften der betreffenden Verbindung verrathen. Die zahlreichen Entdeckungen, welche man dem durch die Vorstellungen der organischen Strukturchemie geleiteten experimentellen Studium verdankt, können hier auch nicht einmal angedeutet werden.

Nachdem so die Fruchtbarkeit der obigen Auffassung eklatant erwiesen war, zögerte man nicht an die konsequente Durchführung der Vorstellungen zu gehen, welche man sich von dem Molekülbau einer organischen Verbindung zu machen hatte. Früh wandte man sich dem charakteristischen Unterschiede der einfachen und mehrfachen Bindung der C-Atome untereinander zu; besonderes Interesse erweckten die zarteren Verschiedenheiten der sogen. Aethylen- und Benzolbindungen; durch Darstellung der gleichen Verbindung auf verschiedenen Wegen überzeugte man sich von der Gleichwerthigkeit der vier C-Valenzen und schliesslich gelangte man sogar zu bestimmten Vorstellungen über die räumliche Anordnung der letzteren, deren Darlegung wegen ihrer allgemeinen Wichtigkeit in Kürze erfolgen möge.

Stereochemie des Kohlenstoffs. Aus der Gleichwerthigkeit der vier Valenzen des Kohlenstoffs ergibt sich zunächst mit Nothwendigkeit, dass sie symmetrisch im Raum vertheilt sein müssen; eine derartige Vertheilung ist aber nur in zweierlei Weise denkbar; es müssen die vier Valenzen entweder in einer Ebene liegen und zwar je unter einem Winkel von 90^0, oder sie müssen symmetrisch im Raum vertheilt sein, wie die vier Axen eines gleichseitigen Tetraeders[1] (van't Hoff, Le Bel, 1874).

Zu Gunsten der letzteren Auffassung spricht folgende Thatsache: ersetzt man zwei Wasserstoffatome des Methans durch zwei Chloratome, so würde man im ersteren Falle zu folgenden beiden metameren Methylenchloriden gelangen können

```
     H               H
     |               |
Cl—C—Cl    und    Cl—C—H,
     |               |
     H               Cl
```

welche also dadurch unterschieden sind, dass im einen die beiden gleichartigen Atome einander gegenüber, im anderen nebeneinander gelagert sind. Sind hingegen die vier Kohlenstoffvalenzen tetraedrisch angeordnet, so müssen die beiden Cl-Atome, wie man sie sich auch in das Molekül eingeführt denkt, immer benachbart liegen und man gelangt nur zu einem Methylenchlorid. In der That ist nun aber nur ein einziges Methylenchlorid bekannt.

---

[1]) Vergl. darüber van't Hoff, Dix années dans l'histoire d'une théorie. Rotterdam 1887.

Aus der räumlichen Anordnung der Valenzen erklären sich ferner eine Anzahl früher räthselhafter Isomeriefälle, wie z. B. derjenige der Fumar- und Maleinsäure. Beiden Säuren kommt die Strukturformel

$$\begin{array}{c} H—C—COOH \\ \| \\ H—C—COOH \end{array}$$

zu und es war schwer einzusehen, wie dieser Formel zwei Isomere entsprechen können. Schon van't Hoff wies darauf hin, dass die räumlichen Anschauungen ungezwungen die Möglichkeit folgender beider Isomeriefälle vorhersehen lassen:

Fig. 11.

H COOH H COOH
H COOH HOOC H

Maleinsäure Fumarsäure

Aus dem chemischen Verhalten der beiden Säuren ist zu schliessen, dass die links stehende Formel der Maleinsäure, die rechtsstehende der Fumarsäure entspricht. In ähnlicher Weise sind besonders von J. Wislicenus und seinen Schülern späterhin eine Reihe ähnlicher Fälle „geometrischer Isomerie" aufgedeckt worden.

Bei Besprechung des optischen Drehungsvermögens der Kohlenstoffverbindungen werden wir einen sehr merkwürdigen Fall geometrischer Isomerie kennen lernen, welcher die Fruchtbarkeit der sogen. „räumlichen Anschauungen" ganz besonders ins Licht zu setzen geeignet ist.

Methoden zur Bestimmung der Konstitution. Die hohe Entwickelung der organischen Strukturchemie und die ausserordentlichen experimentellen Erfolge, welche man ihrer zielbewussten Durchführung verdankt, beweisen auf das Schlagendste, wie glücklich die Aufstellung des Begriffes der „Konstitution der Moleküle" gewesen ist. Obwohl die Methoden, nach welchen man im gegebenen Falle zur Ermittelung der Strukturformel einer Kohlenstoffverbindung verfährt, ganz speziell der organischen Chemie eigenthümliche sind und deshalb hier nicht näher besprochen werden können, so wollen wir doch in Anbetracht der allgemeinen Wichtigkeit dieser Fragen und ausgehend von der Ueberzeugung, dass die gleichen oder ähnlichen Methoden zur Ermittelung der Konstitution anorganischer Verbindungen in nicht zu ferner Zeit eine viel ausgedehntere und erfolgreichere Anwendung erfahren werden, als es bisher geschehen konnte, in Kürze einer Darstellung van't Hoff's[1]) folgend die leitenden Prinzipien andeuten, nach denen

[1]) Ansichten über die organische Chemie. Braunschweig 1881.

die Organiker bei der Aufstellung ihrer Strukturschemata zu verfahren pflegen.

1. Bei dem Versuch, sich über die Bindungsweise der Atome im Moleküle einer Kohlenstoffverbindung, welche man als einheitlich erkannt hat, und deren Zusammensetzung durch die Analyse und deren Molekulargrösse womöglich auch durch eine der zahlreichen Methoden vorher sicher gestellt sein muss, gibt zunächst die Valenz der in der Verbindung enthaltenen Atome (Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs, Fünf- oder Dreiwerthigkeit des Stickstoffs, Zweiwerthigkeit des Sauerstoffs, Einwerthigkeit des Wasserstoffs und der Halogene etc.) gewisse Anhaltspunkte, insofern als dadurch die Zahl der denkbaren Konstitutionsformeln sehr eingeschränkt wird, und zwar um so mehr, je konstanter die einzelnen Elemente sich in der Zahl ihrer Valenzen verhalten.

2. Nähere Anhaltepunkte liefert die Darstellungsart von Verbindungen unbekannter aus solchen bekannter Konstitution oder umgekehrt die Ueberführung der ersteren in letztere; in vielen Fällen kann man annehmen, dass die gebildeten Verbindungen eine mit den ursprünglichen verwandte Konstitution besitzen, und dies mit um so grösserer Sicherheit, je leichter die Umwandlung und Rückverwandlung sich erzielen lässt und je geringer die mit dem Umsatze verbundenen Energieänderungen sind. Die eigenthümliche Trägheit der Kohlenstoffbindungen, welche der Chemie dieses Elementes ihr besonderes Gepräge aufdrückt, rechtfertigt im gegebenen Falle die Voraussetzung, dass bei der Umwandlung möglichst wenige Valenzen gelöst und neu gebunden werden. Diese Methode der Konstitutionsbestimmung ist die bei weitem zuverlässigste und in ihrer Anwendung häufigste; gerade sie aber ist wegen der Leichtigkeit, mit welcher die Valenzen in den anorganischen Verbindungen ihre Rolle zu wechseln pflegen, wohl fast ausschliesslich auf die Kohlenstoffverbindungen beschränkt.

3. Auf Grund der vielfach gemachten Erfahrung, dass die Reaktionsfähigkeit gewisser Atomgruppen (wie OH, CO, C_6H_5, NH_2 u. s. w.) häufig unverändert bestehen bleibt, wie auch das Molekül im Uebrigen zusammengesetzt sei, kann man aus der Reaktionsfähigkeit einer Verbindung umgekehrt auf die Existenz der entsprechenden Gruppen in ihrem Moleküle schliessen. (Prinzip der Analogie in den Reaktionen.)

4. Ein ausserordentlich elegantes Prinzip besteht in der Untersuchung der Zahl der isomeren Derivate; indem man nämlich zusieht, wieviel neue Verbindungen bei einer gleichen Substitution (etwa eines Wasserstoffatoms durch ein Chloratom) entstehen können, erhält man einen sicheren Aufschluss, ob die verschiedenen substituirten Atome verschiedenartige Funktionen im Molekülverbande ausüben oder nicht; so führte die Thatsache, dass es nur ein Phenylchlorid (C_6H_5Cl) gibt, zur Erkenntniss der identischen Bindung der Wasserstoffatome im Benzol; die Entdeckung dreier hydroxylirter Benzoesäuren machte die Unterscheidung der Ortho-, Para- und Metastellung nothwendig, welche ebenfalls für die Auffassung der Benzolstruktur von fundamentaler Bedeutung wurde u. s. w. (Vergl. auch die Seite 151 mitgetheilte Diskussion über die Zahl der Methylenchloride.)

5. Bisweilen findet im Molekülverbande eine gegenseitige Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit gewisser Elemente

oder Radikale statt, welche im allgemeinen um so deutlicher hervortritt, je näher die auf einander wirkenden Atome sich befinden; umgekehrt kann man dann wieder aus der Reaktionsfähigkeit einzelner in einer Verbindung unbekannter Konstitution enthaltener Elemente oder Radikale einen Schluss auf ihren gegenseitigen Abstand ziehen und so Anhaltepunkte für die Aufstellung ihrer Strukturformel gewinnen. Insbesondere ist neuerdings von Ostwald[1]) der eminente Einfluss, welchen verschiedene Elemente oder Radikale je nach ihrer Stellung im Molekülkomplexe auf die Reaktionsfähigkeit des aciden Wasserstoffatoms organischer Säuren ausüben, systematisch untersucht und mit Erfolg verwendet worden. Sehr wichtig ist diese Methode für die Auffassung der räumlichen Anordnung der Atome.

6. Alle isomeren Verbindungen unterscheiden sich mehr oder weniger in ihren Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dichte, Lichtbrechung u. s. w.; die Konstitution ist also neben der Zusammensetzung der Stoffe ein für ihr physikalisches Verhalten maassgebender Faktor. Wenn man nun durch Untersuchung einer grossen Anzahl Verbindungen von bekannter Struktur Beziehungen zwischen einer physikalischen Eigenschaft der Verbindungen und ihrer Konstitution aufgefunden hat, so kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit häufig umgekehrt aus den physikalischen Eigenschaften einer unbekannten Verbindung auf ihre Konstitution einen Rückschluss machen. Meistens sind derartige Beziehungen (wie z. B. die zwischen Konstitution und Lichtbrechung) rein empirischer Natur und die Sicherheit, mit welcher man sich ihrer im gegebenen Falle bedienen kann, wächst dann einfach mit der Zahl der zutreffenden Fälle; bisweilen aber (wie es z. B. mit der Beziehung zwischen Konstitution und optischer Aktivität der Fall ist) stützen sie sich auf eine tiefere Erkenntniss ihres Wesens und können dann mit sehr grosser Zuversicht verwerthet werden. Das auf diesem Gebiete bisher Entdeckte findet man im folgenden Kapitel besprochen.

IV. Kapitel.

Chemische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften.

Spezifisches Volum und Molekularvolum. Unter spezifischem Volum eines Stoffes versteht man das von einem Gramme eingenommene Volum ausgedrückt in ccm; der reciproke Werth des spezifischen Volums, also das Gewicht der Volumeinheit, nennt man die spezifische Dichte. Aus Gründen rein algebraischer Natur ist es viel vortheilhafter, bei der Betrachtung der Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung der Stoffe vom spezifischen Volum auszugehen.

Ueber das spezifische Volum der Gase, seine experimentelle Bestimmung und seine Beziehung zum Molekularzustande der Stoffe ist das Er-

[1]) O. **3.** 170, 241, 369 (1889).

forderliche bereits im Kapitel über Molekulargewichtsbestimmungen (S. 126) gesagt worden; es ergab sich das einfache Resultat, dass die Molekularvolumina der verschiedensten Gase unter gleichen äusseren Bedingungen gleich gross sind. Hier wird es sich also nur um dasjenige der im flüssigen und festen Aggregatzustande befindlichen Stoffe handeln.

Das spezifische Gewicht von Flüssigkeiten kann man leicht und genau entweder in der Weise bestimmen, dass man den Auftrieb misst, welchen ein fester Körper von bekanntem Volum beim Eintauchen erfährt (Aräometer, Mohr'sche Waage), oder dass man in einem Gefässe (Pyknometer) ein bekanntes Volum der Flüssigkeit wägt. Das erstere Verfahren ist schneller und bequemer in der Ausführung, das zweite dafür von sehr viel grösserer Genauigkeit und daher für wissenschaftliche Zwecke bei Weitem vorzuziehen. Von den vielen Formen, die man dem Pyknometer gegeben hat, ist die beistehend abgezeichnete, von Sprengel angegebene und von Ostwald modifizirte eine der einfachsten und zweckmässigsten. Sie besteht aus einer umgebogenen Pipette, deren eine Oeffnung a kapillar ausgezogen ist, während die andere b an einer etwas verengten Stelle eine Marke enthält (Fig. 12). Man füllt dies Pyknometer durch Eintauchen von a in die betreffende Flüssigkeit und Saugen bei b mittelst eines Gummischlauches, hängt es sodann in ein Bad von der Temperatur, bei welcher die Dichte bestimmt werden soll, und stellt nach Ausgleich derselben den Flüssigkeitsmeniskus auf die Marke ein, indem man bei a entweder durch ein Röllchen Filtrirpapier die überschüssige Flüssigkeit abtupft oder durch einen an einem Glasstabe hängenden Tropfen, der durch kapillare Kräfte eingesogen wird, Flüssigkeit nach Bedarf nachfüllt. Sind p, p_1 und p_2 die Gewichte des leeren, mit einer Flüssigkeit von bekannter Dichte s (Wasser) und mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllten Pyknometers, Δ der Auftrieb der atmosphärischen Luft, der sich sehr annähernd gleich $(p_2 - p_1)$ 0,0012 g ergibt, so ist das gesuchte spezifische Gewicht

Fig. 12.

b a

$$S = s\,\frac{p_2 - p - \Delta}{p_1 - p - \Delta}.$$

Während auf diese Weise die Bestimmung der Dichte einer Flüssigkeit bis auf $^1/_{10000}$ keine Schwierigkeit bietet, lassen die üblichen Methoden zur Ermittelung des spezifischen Gewichtes fester Körper, welche auf der Messung ihres Auftriebs in einer Flüssigkeit von bekannter Dichte, auf ihrer Wägung im Flüssigkeitspyknometer, auf der Anwendung der Gasgesetze (Volumenometer), auf dem freien Schwimmen in einem Flüssigkeitsgemisch, dessen Dichte bestimmt wird u. s. w., beruhen, bezüglich ihrer Genauigkeit besonders in dem Falle zu wünschen übrig, dass man nur kleine Stücke der zu untersuchenden Substanz zur Verfügung hat. Im letzteren häufig vorkommenden Falle vermag allein die Schwimmmethode zufriedenstellende Dienste zu leisten; dieselbe bietet gleichzeitig den bei Untersuchung z. B. von Salzen nicht zu unterschätzenden Vortheil, dass man aus dem Umstande, ob das Krystallpulver gleichzeitig zum Schweben gebracht werden kann oder theil-

weise zu Boden sinkt, theilweise oben schwimmt, einen Schluss auf die Reinheit der betreffenden Substanz ziehen und nöthigenfalls auf diesem Wege ihre Reinigung vornehmen kann [1]). Die Flüssigkeit, in welcher der zu untersuchende Stoff weder untersinkt noch aufsteigt, sondern gerade frei schwimmt, stellt man sich passend durch die Mischung von Methylenjodid (CH_2J_2), welches das spezifische Gewicht 3,3 besitzt, und einem leichteren Kohlenwasserstoff (Toluol, Xylol) her. Das spezifische Gewicht des festen Stoffes ist dann gleich dem nach einer geeigneten Methode zu bestimmenden des Flüssigkeitsgemisches.

Die Frage, wie das spezifische Volum von der Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen abhängt, ist mit Erfolg bis jetzt nur, ähnlich wie es mit vielen anderen Eigenschaften der Fall ist, bei den Kohlenstoffverbindungen in Angriff genommen. Wie Kopp (1855) nämlich nachgewiesen hat, kann man das Volum, welches eine g-Molekel einer flüssigen organischen Substanz beim Siedepunkt einnimmt, das Volum also, welches gleich dem Produkte aus Molekulargewicht und spezifischem Volum ist und daher passend „Molekularvolum“ genannt wird, aus ihrer Zusammensetzung in folgender Weise berechnen. Es enthalte ein Molekül der betreffenden Verbindung m Atome Kohlenstoff, n_1 Atome von mit seinen beiden Valenzen an ein Kohlenstoffatom, n_2 Atome von mit seinen beiden Valenzen an zwei Atome anderer Elemente gebundenen Sauerstoff, o Atome Wasserstoff, p Atome Chlor, q Atome Brom, r Atome Jod, s Atome Schwefel, so beträgt ihr Molekularvolum beim Siedepunkt

$$\text{M.V.} = 11{,}0\,m + 12{,}2\,n_1 + 7{,}8\,n_2 + 5{,}5\,o + 22{,}8\,p + 27{,}8\,q + 37{,}5\,r + 22{,}6\,s.$$

Die Formel gilt keineswegs strenge, vielmehr sind Abweichungen von einigen Prozenten nichts Seltenes; aber es ist immerhin im höchsten Grade beachtenswerth, dass man mittelst weniger empirischer Konstanten die Molekularvolumina und demgemäss durch Division dieser Grösse in das Molekulargewicht auch die spezifischen Gewichte der zahlreichen aus obigen Elementen kombinirbaren Verbindungen wenigstens annähernd berechnen kann.

So ergibt die Messung das Molekularvolum des Acetons beim Siedepunkt zu 77,5; aus seiner Formel $CO\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ berechnet sich dasselbe zu

3 Kohlenstoff	33,0
1 mit beiden Valenzen an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenes Sauerstoffatom	12,2
6 Wasserstoff	33,0
Summa . . .	78,2.

Die Wahl der Siedetemperatur ist ein, wenn auch glücklich gewählter Nothbehelf; denn die Frage, bei welchen Temperaturen die Molekularvolumina der verschiedenen Flüssigkeiten mit einander verglichen werden sollen, ist nach den S. 50 dargelegten Entwickelungen

[1]) Retgers, O. **3.** 289 (1889).

dahin zu beantworten, dass die Vergleichung bei „übereinstimmenden Temperaturen“ zu erfolgen hat. Die praktische Durchführung stösst jedoch wegen der Schwierigkeit, die kritischen Daten zu bestimmen, auf gewisse Hindernisse, deren Ueberwindung erst seit Kurzem in Angriff genommen worden ist[1]). Vor der Hand ist man fast allgemein bei dem Vorschlage Kopp's stehen geblieben, die Molekularvolumina beim Siedepunkte zu vergleichen.

Dichte von Salzlösungen. Fügt man zu Wasser ein bei der Lösung sich vollkommen elektrolytisch dissociirendes Salz, so wird die hierdurch erzeugte Volumänderung sich additiv zusammensetzen aus der von den einzelnen Ionen des Salzes hervorgebrachten, und es wird somit der Unterschied des spezifischen Volums der Salzlösungen gegen dasjenige des reinen Wassers eine additive Eigenschaft der Ionen sein. Das Gleiche kann auch für wenig dissociirte Salze der Fall sein (wenn z. B. die elektrolytische Dissociation mit keiner Volumänderung verbunden ist), aber es ist hier nicht mehr mit Nothwendigkeit zu erwarten. Es war übrigens bisher nicht möglich anzugeben, mit welchem Betrage jedes einzelne Ion an der beobachteten Volumänderung betheiligt ist.

Wenn das spezifische Volum eine additive Eigenschaft ist, so kann das Gleiche aus Gründen algebraischer Natur natürlich nicht mehr streng für das spezifische Gewicht der Fall sein; wohl aber wird dies angenähert stattfinden müssen, weil die Dichteänderungen immerhin nur einen kleinen Betrag der Gesammtdichte erreichen. In der That findet man, dass z. B. die Dichten normaler Lösungen von Na- und K-Verbindungen mit gemeinsamen negativen Bestandtheil eine konstante Differenz aufweisen; da nun ferner die Aenderungen der Dichte nahe proportional dem Gehalte erfolgen, so muss jene Differenz ebenfalls dem Gehalte proportional sein.

Man kann von diesen Gesetzmässigkeiten Gebrauch machen, um aus wenigen empirisch zu bestimmenden Daten die Dichte einer beliebigen Lösung eines Salzes mit den Ionen A und B zu berechnen[2]). Bezeichnet man die Dichte einer μ-fach normalen Chlorammoniumlösung, die man als Ausgangspunkt wählt, mit D_μ und mit a und b die Differenzen, welche zwischen der Dichte einer normalen Chlorammoniumlösung und derjenigen einer normalen ACl- bezw. NH_4B-Lösung besteht, so berechnet sich die Dichte d einer μ-fach normalen AB-Lösung nach der Formel

$$d = D_\mu + \mu(a + b).$$

Die empirisch zu bestimmenden Konstanten a und b nennt man die Moduln der betreffenden Ionen. In den folgenden Tabellen befinden sich die Dichten der Chlorammoniumlösungen und die Moduln einer Anzahl Ionen aufgeführt[3]). Sämmtliche Zahlen beziehen sich auf 15°.

---

[1]) Heilborn, O. **6.** 578 (1890).
[2]) Valson, C. r. **73.** 441 und **77.** 806.
[3]) Bender, Wied. Ann. **20.** 560 (1883).

μ	Dichten von NH_4Cl-Lösungen
1	1,0157
2	1,0308
3	1,0451
4	1,0587
5	1,0728

Moduln in 1/10000 Einheiten.

$NH_4 = 0$, $K = 289$, $Na = 238$, $L = 78$, $\frac{1}{2}Ba = 735$, $\frac{1}{2}Sr = 500$, $\frac{1}{2}Ca = 280$, $\frac{1}{2}Mg = 210$, $\frac{1}{2}Mn = 356$, $\frac{1}{2}Zn = 410$, $\frac{1}{2}Cd = 606$, $\frac{1}{2}Pb = 1087$, $\frac{1}{2}Cu = 437$, $\frac{1}{2}Ag = 1061$.

$Cl = 0$, $Br = 373$, $J = 733$, $NO_3 = 163$, $\frac{1}{2}SO_4 = 206$, $C_2H_3O_2 = -15$.

So berechnet sich die Dichte einer dreifach normalen $Ca(NO_3)_2$-Lösung, die also 1,5 g-Moleküle im Liter enthält, zu

$$d = 1,0451 + 3(500 + 163) = 1,2440,$$

während die direkte Bestimmung 1,2422 lieferte. Bisweilen erreichen die Differenzen allerdings einen bedeutend höheren Betrag.

Dichte fester Körper. Die Volumverhältnisse fester Verbindungen sind noch wenig untersucht; in einzelnen Fällen, bei analog konstituirten Salzen nämlich, ist das Molekularvolum offenbar additiv, wie folgende Tabelle zeigt:

I	Diff.	II	Diff.	Diff. I—II
KCl = 37,4		NaCl = 27,1		10,3
	6,9		6,7	
KBr = 44,3		NaBr = 33,8		10,5
	9,7		9,7	
KJ = 54,0		NaJ = 43,5		10,5

Sowohl die Differenzen zwischen den entsprechenden Kalium- und Natriumsalzen, wie zwischen den entsprechenden Bromiden und Chloriden, Jodiden und Bromiden sind konstant, die nothwendige und hinreichende Bedingung, um durch Wahl geeigneter Konstanten der Atomvolumina das Molekularvolum mittelst Summation jener berechnen zu können. Schröder, der sich durch die Untersuchung dieser Verhältnisse sehr verdient gemacht hat, hat ferner (1877) im Einklang mit Obigem konstatirt, dass in der homologen Reihe der fettsauren Silbersalze das Molekularvolum für jede CH_2-Gruppe um einen ziemlich konstanten Betrag (15,3) wächst.

Die Frage, welches die vergleichbare Temperatur ist, erscheint wegen der geringen Veränderlichkeit der Dichte fester Stoffe mit der Temperatur hier von geringerer Wichtigkeit. Die Beziehung zwischen Atomgewicht und Dichte der Elemente im festen Zustande wurde schon früher bei Besprechung des periodischen Systems (S. 123) dargelegt.

Zu einer merkwürdigen Beziehung zwischen Atomvolum V, linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten α und Schmelztemperatur T (in absoluter Zählung) der Elemente gelangte Raoult Pictet[1]) durch gewisse theoretische Betrachtungen, deren Wiedergabe hier zu weit führen würde. Es ist hiernach

$$\alpha T \sqrt[3]{V} = \text{konst.}$$

und zwar schwankt der Werth der Konstanten, wenigstens bei metallischen Elementen, nicht sehr um den Mittelwerth 4,5. Für Sb und Bi versagt die Regel. Es erscheint nicht zu gewagt, mit Hülfe obiger Gleichung noch unbekannte Schmelzpunkte von Metallen und auch anderen Elementen im Voraus zu berechnen.

Brechungsvermögen. Man kann das optische Brechungsvermögen homogener gasförmiger, flüssiger oder fester Körper mit grosser Genauigkeit bestimmen, indem man sie in ein Hohlprisma einschliesst, bezw. selber in Prismenform bringt, und mittelst eines Spektrometers die Ablenkung misst, welche ein vom monochromatischen Lichte gelieferter Strahl aus seiner Bahn erfährt. Bequemer ist in ihrer Anwendung häufig die Methode der totalen Reflexion, welche den von Kohlrausch, Abbe u. A. angegebenen Refraktometern zu Grunde liegt, und neuerdings von Pulfrich bei Konstruktion eines für die Untersuchung von Flüssigkeiten bestimmten, ungemein handlichen Apparats verwendet wurde. Da für die praktischen Bedürfnisse des chemischen Laboratoriums es sich fast ausschliesslich um die Bestimmung des optischen Verhaltens von Flüssigkeiten handelt, und der Pulfrich'sche Apparat[2]) mit der Einfachheit der Handhabung eine für die meisten Zwecke mehr als ausreichende Genauigkeit vereinigt, so erscheint eine Beschreibung dieses Apparates am Platze.

Fig. 13.

Das von der homogen (z. B. mit Natriumsalz) gefärbten Flamme eines Bunsenbrenners gelieferte und durch eine am Apparate angebrachte (in der Zeichnung [Fig. 13] weggelassene) Linse konzentrirte Licht fällt streifend ein über die horizontale Fläche eines Prismas, welches mit einem brechenden Winkel von 90° versehen ist. Auf dem Prisma ist ein

[1]) Cr. **88.** 855 (1879); vergl. auch Guldberg, O. **1.** 235 (1887).
[2]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde. **8.** 47 (1888).

zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeit bestimmter Glascylinder in der Weise aufgekittet, dass sein unterer Rand ringsum tiefer liegt als die runde, eingeschlossene Fläche des Prismas, und so der streifende Eintritt des Lichtes über die Kittstelle hinweg erfolgt. Da die Prismenfläche nur gerade bedeckt zu sein braucht, so genügen wenige Tropfen der Flüssigkeit zur Messung, ein gerade für chemische Untersuchungen nicht gering anzuschlagender Vortheil. Das Prisma ruht mit seiner mattgeschliffenen Hypotenusenfläche auf einem abgeschrägten Messingblock, welcher mit einem Hohldreikant verbunden ist; letzteres wird über ein genau passendes massives Dreikant geschoben, welches sich auf der Fussplatte erhebt. Man erreicht durch diese sehr sichere Führung, dass nach dem Abnehmen das Prisma immer wieder in seine frühere Lage zurückkehrt und eine Neujustirung auch nach langem Gebrauche nicht erforderlich ist. Die Normalen der beiden Prismenflächen sind mittelst der Justirvorrichtung, welche den Messingblock, auf dem das Prisma ruht, mit dem Hohldreikant verbindet, parallel zur Drehungsebene des Theilkreises gestellt; von der richtigen Einstellung überzeugt man sich am einfachsten durch Messung des genau bekannten Brechungsindex reinen Wassers bei gemessener Temperatur, bezw. ermittelt die kleine Korrektion, die an allen Ablesungen anzubringen ist.

Die Messung selber besteht einfach darin, dass man das Fadenkreuz des mit der Alhidade des Theilkreises verbundenen Fernrohrs auf die scharfe Grenze zwischen hell und dunkel einstellt und so den Austrittswinkel i des Lichtstrahles ermittelt. Dann gilt, wie sich aus einfacher Anwendung des Brechungsgesetzes ergibt, für den gesuchten Brechungsindex der Flüssigkeit

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 i},$$

worin N denjenigen des Glasprismas für die betreffende Lichtart bezeichnet. Für Natriumlicht gestattet eine dem Instrumente beigegebene Tabelle den zum Winkel i gehörigen Brechungsindex ohne weitere Rechnung sofort zu entnehmen. Da kaum eine andere Eigenschaft der Flüssigkeiten einer so einfachen und genauen Bestimmung fähig ist, wie das Lichtbrechungsvermögen mit obigem Apparate, so sollte man die Bestimmung desselben nicht unterlassen, wo es sich um die Charakterisirung unbekannter Substanzen handelt. Auch zu analytischen Zwecken (Untersuchung von Lösungen) lässt sich der Apparat gut verwenden.

Molekularrefraktion organischer Verbindungen. Der Brechungskoeffizient eines Stoffes ändert sich mit seiner Temperatur und besonders mit seinem Aggregatzustande; wenn es sich, wie im vorliegenden Falle, nun wesentlich darum handelt, die Beziehungen zwischen optischem und chemischem Verhalten klar zu legen, so ist nur dann Aussicht auf Erfolg zu hoffen, wenn man eine Funktion des Brechungsindex ausfindig macht, die, von jenen Einflüssen befreit, wesentlich durch die chemische Natur des Stoffes bedingt ist. Zum Theil genügt der um eins verminderte Brechungskoeffizient, dividirt durch die Dichte

$$\frac{n-1}{d} = \text{spezifisches Brechungsvermögen},$$

wie Gladstone und Dale[1]), sowie besonders Landolt[2]) nachwiesen, obigen Anforderungen. Es ist das spezifische Brechungsvermögen in der That von der Temperatur in den meisten Fällen nur wenig abhängig; ausserdem behält in einem Gemische verschiedener Stoffe jeder sein spezifisches Brechungsvermögen (annähernd) unverändert, d. h. man kann das spezifische Brechungsvermögen $\frac{N-1}{D}$ einer Mischung aus demjenigen der Bestandtheile nach der Gesellschaftsrechnung

$$\frac{N-1}{D} = \frac{m_1}{m} \cdot \frac{n_1 - 1}{d_1} + \frac{m_2}{m} \cdot \frac{n_2 - 1}{d_2} + \ldots$$

berechnen, worin $m_1, m_2 \ldots$ die Gewichtstheile bedeuten, mit welchen jeder einzelne Stoff in der Gesammtmenge m der Mischung enthalten ist; bei Gasen schliesslich ist das spezifische Brechungsvermögen unabhängig vom Druck. Aenderungen des Aggregatzustandes gegenüber versagt jedoch obiger Ausdruck; denn das spezifische Brechungsvermögen einer Flüssigkeit und ihres Dampfes ist im allgemeinen beträchtlich verschieden.

In letzterer Hinsicht bei weitem überlegen, im übrigen etwa von gleicher Leistungsfähigkeit ist eine von Lorenz in Kopenhagen und Lorentz in Leyden gleichzeitig (1880) vorgeschlagene Formel; durch theoretische Betrachtungen, deren Wiedergabe uns zu sehr in das Gebiet der Optik hineinführen würde, kamen diese beiden Forscher auf verschiedenen Wegen dazu, den Ausdruck

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \text{Refraktionsäquivalent}$$

als Maass der brechenden Kraft eines Stoffes anzusehen.

Sowohl das spezifische Brechungsvermögen wie das Refraktionsäquivalent sind von der Temperatur im hohen Maasse unabhängig, wie folgende, aus den am Wasser ausgeführten Bestimmungen Rühlmann's berechnete, auf die D-Linie bezügliche Zahlen beweisen:

t	$\frac{n-1}{d}$	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$
0°	0,3338	0,2061
10°	0,3338	0,2061
20°	0,3336	0,2061
90°	0,3321	0,2059
100°	0,3323	0,2061

Die Ueberlegenheit des n^2-Ausdruckes über die alte Formel zeigt sich eben darin, dass nur er auch von dem Aggregatzustande unabhängig ist, wie folgende Beispiele[3]) zeigen, in denen der Brechungskoeffizient n sich wiederum auf die Na-Linie bezieht:

---

[1]) Phil. Trans. 1858. S. 8; 1863. S. 523.
[2]) P. A. **123.** 595 (1864).
[3]) Brühl, O. **7.** 4 (1891).

	t	$\frac{n-1}{d}$			$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$		
		Dampf	Flüssigkeit	Diff.	Dampf	Flüssigkeit	Diff.
Wasser	10°	0,3101	0,3338	— 0,0237	0,2068	0,2061	+ 0,0007
Schwefelkohlenstoff	10°	0,4347	0,4977	— 0,0630	0,2898	0,2805	+ 0,0093
Chloroform . . .	10°	0,2694	0,3000	— 0,0306	0,1796	0,1790	+ 0,0006

Im zweiten Falle sind die Differenzen erheblich kleiner als im ersten.

Das Produkt von Refraktionsäquivalent und Molekulargewicht nennt man die Molekularrefraktion; bezüglich der Molekularrefraktion haben sich nun ähnliche Gesetzmässigkeiten wie für das Molekularvolumen ergeben, und hat sich sogar der Einfluss der Konstitution auf das optische Verhalten viel unzweideutiger feststellen lassen, wie bei den Beziehungen zwischen Dichte und stofflicher Natur. Die Molekularrefraktion einer Verbindung lässt sich berechnen aus der Summe der Atomrefraktionen; die Atomrefraktion ist jedoch nur für die einwerthigen Elemente einigermaassen konstant (unabhängig von der Natur der im Moleküle ausserdem noch vorhandenen Elemente); sie variirt für den Sauerstoff und den Kohlenstoff je nach der Art der Bindung nicht unerheblich.

In der folgenden Tabelle sind die von Brühl[1]), der neben Landolt durch Herbeischaffung und Berechnung eines grossen Beobachtungsmateriales am meisten zum Ausbau der Lehre von den Refraktionsäquivalenten beigetragen hat, kürzlich neu berechneten Atomrefraktionen aufgeführt; diejenigen für Natriumlicht sind Conrady's[2]) Rechnungen entnommen.

	für rothe H-Linie	für Na-Linie	für blaue H-Linie	Atom-dispersion blau-roth
Einfach gebundener Kohlenstoff . . .	2,365	2,501	2,404	0,039
Wasserstoff	1,103	1,051	1,139	0,036
Hydroxylsauerstoff	1,506	1,521	1,525	0,019
Aethersauerstoff	1,655	1,863	1,667	0,012
Karbonylsauerstoff	2,328	2,287	2,414	0,086
Einfach nur an C gebundener Stickstoff	2,76	—	2,95	0,19
Chlor	6,014	5,998	6,190	0,176
Brom	8,863	8,927	9,211	0,348
Jod	13,808	14,12	14,582	0,774
Aethylenbindung	1,836	1,707	1,859	0,23
Acetylenbindung	2,22	—	2,41	0,19

So berechnet sich z. B. die Molekularrefraktion des Benzols für die rothe H-Linie zu

[1]) O. **7.** 140 (1891). Vergl. auch die umfangreichen Untersuchnngen von Kannonikoff, J. pr. [2] **31.** 339 (1885).

[2]) O. **3.** 210 (1889).

$$6 \times 2{,}365 + 6 \times 1{,}103 + 3 \times 1{,}836 = 26{,}32,$$

während die direkte Messung $n = 1{,}4967$, $d = 0{,}8799$ und somit die Molekularrefraktion $= 25{,}93$ liefert. Bei Aceton beträgt letzterer Werth für die Na-Linie nach der Beobachtung 16,09, während sich nach obigen Zahlen

$$3 \times 2{,}501 + 2{,}287 + 6{,}306 = 16{,}10$$

berechnet.

Ausser von der chemischen Natur hängt die Molekularrefraktion noch von der Lichtart ab, für welche der Brechungskoeffizient gemessen ist; die Bemühungen, ihn auch von letzterem Faktor zu befreien, d. h. den Einfluss der Dispersion zu berücksichtigen, haben zu keinem Erfolge geführt; hingegen hat neuerdings Brühl auch die in der letzten Kolumne obiger Tabelle verzeichneten Atomdispersionen in den Kreis seiner Betrachtungen gezogen.

Es sei schliesslich noch betont, dass die dargelegten Beziehungen rein empirischer Natur sind und die Atomrefraktionen keine andere Bedeutung als die den Beobachtungen möglichst entsprechend gewählter Zahlenkoeffizienten besitzen. Allein ihre Wichtigkeit ist deshalb nicht zu unterschätzen; denn zunächst haben wir einen unläugbaren praktischen Erfolg darin zu erblicken, dass wir mittelst obiger Zahlen das Brechungsvermögen einer Flüssigkeit aus ihrer Zusammensetzung und Dichte wenigstens annähernd im voraus zu berechnen vermögen; zweitens können schon zur Zeit ohne Zweifel Messungen des Brechungskoeffizienten in geschickter Hand zur Ermittelung der Konstitution organischer Verbindungen behülflich sein, wenn auch in diesem Punkte das meiste noch von der Zukunft zu erwarten ist. Und schliesslich ist in vorstehenden Zahlen ein ungemein ausgedehntes Beobachtungsmaterial niedergelegt, an welchem jede künftige optische Theorie, welche eine Beziehung zwischen der Zusammensetzung der Moleküle und ihrem Einfluss auf die Fortpflanzung des Lichtes aufstellt, reichliche Gelegenheit zu ihrer Prüfung findet.

Brechungsvermögen fester Körper. Einer Uebertragung der obigen Beziehungen auch auf feste Stoffe stellt sich die Schwierigkeit entgegen, dass diesen wegen ihrer krystallinischen Natur im allgemeinen mehrere Brechungskoeffizienten zukommen, wodurch eine zur Zeit unüberwindliche Komplikation entsteht. Es ist daher einfacher, feste Stoffe in einem indifferenten Lösungsmittel zu untersuchen und ihr Refraktionsäquivalent nach der Gesellschaftsrechnung aus dem Prozentgehalt zu berechnen. Allerdings ist es für einzelne regulär krystallisirende Salze erwiesen, dass ihr Brechungskoeffizient im festen Zustande und wie er sich aus demjenigen einer wässerigen Lösung berechnet, nicht unbeträchtlich verschieden ist; allein dies ist nicht zu verwundern, da ja doch die Salze bei Auflösen in Wasser infolge der elektrolytischen Dissociation eine sicherlich viel tiefer gehende molekulare Veränderung erfahren als bei andern Stoffen oder bei Anwendung anderer Lösungsmittel der Fall ist; hieraus erklärt sich denn auch die ganz allgemeine Erscheinung, dass, während sich bei Anwendung von Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff etc. als Lösungsmittel fast identische Werthe des Refraktionsäquivalentes ergeben, das Wasser auch hierin häufig sich exzeptionell verhält.

Brechungsvermögen von Salzlösungen. Aus denselben Gründen, aus denen die Aenderung des spezifischen Volumens des Wassers durch Salzzusatz eine additive Eigenschaft der Ionen sein musste, wird das Gleiche auch von den Aenderungen des spezifischen Brechungsvermögens zu erwarten sein; thatsächlich findet man denn auch, dass das molekulare Brechungsvermögen der in wässeriger Lösung befindlichen Salze eine additive Eigenschaft ist, wenn dieselben vollständig oder wenigstens zum grossen Theile in die freien Ionen zerfallen sind, dass dies aber aufhören kann (natürlich nicht nothwendig aufhören muss), wenn die elektrolytische Dissociation nur geringfügig ist. So konstatirte bereits Gladstone, dass die molekularen spezifischen Brechungsvermögen gleichnamiger K- und Na-Verbindungen eine ziemlich konstante Differenz aufweisen; wie Le Blanc neuerdings[1]) eingehend nachgewiesen hat, gilt dasselbe von dem Unterschiede der spezifischen Brechungsvermögen von Säuren und ihren Na-Salzen, sofern die ersteren weitgehend dissociirt sind, nicht aber, sobald die Ionenspaltung nur eine geringfügige ist. Ein Weg, um die spezifische Brechung der einzelnen Ionen zu bestimmen, hat sich bisher ebensowenig auffinden lassen, als die Ermittelung des Betrages, um welchen jedes einzelne Ion das spezifische Volum des Wassers ändert, bisher möglich war (vergl. S. 157). Eine Verarbeitung des reichhaltigen Beobachtungsmateriales von obigen Gesichtspunkten und mit Benutzung der $\frac{n^2-1}{n^2+2}$-Formel ist leider bisher noch nicht erfolgt.

Einfacher aber weniger rationell ist es, anstatt mit dem spezifischen Brechungsvermögen oder dem Refraktionsäquivalente mit dem Brechungsindex selber zu rechnen. Auch die Aenderung, welche der Brechungsindex des reinen Wassers durch Salzzusatz erfährt, wird sich additiv zusammensetzen aus den durch die einzelnen Ionen erzeugten Aenderungen, und man kann durch passend gewählte Zahlenwerthe oder Moduln der Ionen die Brechungskoeffizienten von Salzlösungen in genau der gleichen Weise berechnen, wie es für die spezifischen Gewichte derselben möglich war (S. 157). Bezeichnet man mit N_μ den Brechungsindex einer KCl-Lösung vom Gehalte μ Aequivalente in einem Liter, so berechnet sich der Brechungsindex n der Lösung eines Salzes von diesem Gehalte, dessen Ionen die Moduln a und b zukommen mögen, nach der Formel:

$$n = N_\mu + \mu(a+b).$$

Von Bender[2]) sind für die darüber stehenden Linien folgende für $t = 18^0$ gültige Brechungskoeffizienten der KCl-Lösungen, die als Ausgangspunkte dienen, und Moduln gefunden worden:

μ	H_α	D	H_β	H_γ
1	1,3409	1,3428	1,3472	1,3505
2	1,3498	1,3518	1,3565	1,3600
3	1,3583	1,3603	1,3651	1,3689

[1]) O. **4.** 553 (1889).
[2]) Wied. A. **39.** 89 (1890). Vergl. auch Valson, J. **1873.** p. 135.

Module in $^1/_{10000}$ Einheiten.

	H_α	D	H_β	H_γ
K	0	0	0	0
Na	2	2	2	2
$\frac{1}{2}$ Cd	38	—	40	41
Cl	0	0	0	0
Br	37	38	41	43
J	111	114	123	131

So berechnet sich der Brechungskoeffizient für eine doppelt normale NaBr-Lösung und die Linie H_α zu

$$n = 1{,}3498 + 0.0002\,(2 + 37) = 1.3576,$$

während der Versuch 1,3578 ergibt. Häufig ist jedoch die Uebereinstimmung weniger gut.

Magnetische Drehung der Polarisationsebene. Wie Faraday 1846 entdeckt hat, erhalten durchsichtige Stoffe, die sich in einem magnetischen Felde befinden, die Fähigkeit, die Ebene des polarisierten Lichtes in Richtung der Kraftlinien zu drehen, und zwar ist die beobachtete Drehung proportional der Dicke der durchstrahlten Schicht und der Intensität des magnetischen Feldes. Der Sinn der Drehung ist für die überwiegende Mehrzahl der Stoffe (z. B. für alle organischen Verbindungen) der gleiche, nämlich für den Beobachter derjenige, in welchem der magnetisirende Strom kreist, aber ihre Grösse ist von der Natur des Stoffes abhängig; die Aufgabe, die Beziehungen zwischen der Grösse der Drehung und der chemischen Natur der Substanz klarzulegen, ist neuerdings (seit 1882) von W. H. Perkin im weitesten Umfange in Angriff genommen. Als Maass des magnetischen Drehungsvermögen eines Stoffes betrachtet Perkin den bei einer bestimmten Intensität des magnetischen Feldes beobachteten Drehungswinkel, dividirt durch die Dichte des Stoffes und durch den Drehungswinkel einer Wasserschicht von gleicher Dicke im gleichen Felde; diese Grösse nennt er „spezifische Rotation", ihr Produkt mit dem Molekulargewicht des Stoffes dividirt durch dasjenige des Wassers die Molekularrotation. Man trifft hier ähnliche Verhältnisse an, wie wir sie bezüglich der Abhängigkeit der Molekularrefraktion von der Zusammensetzung und Konstitution vorfanden; es lässt sich durch geeignete Wahl der Werte der „Atomrotationen" die Molekularrotation organischer Verbindungen aus der Summe jener häufig in guter Annäherung berechnen, und es kommt auch hier den mehrwertigen Elementen deutlich eine verschiedene Atomrotation je nach ihrer Bindungsweise zu. Ebenso haben sich bezüglich der magnetischen Rotation der Salze in wässeriger Lösung Resultate ergeben, welche im hohen Maasse an ihr Verhalten zur Lichtbrechung erinnern (vergl. S. 164), und hier wie dort vom

Standpunkte der Theorie von der elektrolytischen Dissociation leicht zu diskutiren sind [1]).

Natürliche Drehung der Polarisationsebene. Während die Fähigkeit, unter dem Einflusse des Magnetismus optisch aktiv zu werden, eine ganz allgemeine Erscheinung ist, besitzen nur ganz vereinzelt Stoffe bereits von sich aus das Vermögen, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen. Die natürliche Drehung ist wie die magnetische der Dicke der durchstrahlten Schicht proportional und variirt mit der Temperatur und der Wellenlänge des angewandten Lichtes. Gemessen wird die Drehung in den Polarisationsapparaten oder Polaristrobometern, die in ihrer einfachsten, von Mitscherlich angegebenen Form aus zwei Nicol'schen Prismen bestehen, welche vor und nach dem Einschalten der zu untersuchenden Substanz auf Dunkelheit eingestellt werden; man liest den Rotationswinkel entweder direkt am Theilkreise des Okulars ab oder kompensirt die Drehung durch keilförmige Quarze, die durch Vorschieben bis zu beliebiger Dicke eingeschaltet werden können (Soleil); schliesslich sind zur grösseren Schärfe der Einstellung eine Anzahl Abänderungen vorgeschlagen und in Anwendung gebracht worden, von denen die sogen. „Halbschattenapparate“ zu wissenschaftlichen wie praktischen Zwecken wohl am meisten Eingang gefunden haben. Das Prinzip, welches diesen Apparaten zu Grunde liegt, besteht darin, dass von der polarisirenden Vorrichtung das Gesichtsfeld nicht mit einem Lichtbüschel von gleicher Schwingungsebene, sondern mit zwei Lichtbüscheln erfüllt wird, deren Schwingungsebenen einen gewissen Winkel bilden, und dass man mit dem analysirenden Nicol auf Gleichheit der Helligkeit beider Felder einstellt, in welche das Gesichtsfeld dadurch getheilt erscheint.

Die natürliche Zirkularpolarisation ist 1811 von Arago am Quarz entdeckt, und später auch an vielen andern Krystallen beobachtet worden; die Zirkularpolarisation flüssiger oder fester amorpher Stoffe wurde zuerst 1815 von Biot an Zuckerlösungen, in der Folge noch an sehr vielen Substanzen gefunden, die aber sämmtlich Kohlenstoffverbindungen sind. Das Drehungsvermögen krystallisirter Stoffe rührt wahrscheinlich von ihrer molekularen Anordnung (Krystallstruktur) her, während dasjenige der organischen Verbindungen sicherlich eine den Molekülen an sich zukommende und durch ihre Konstitution bedingte Eigenschaft ist; hierfür spricht unter Anderem, dass die aktiven flüssigen organischen Verbindungen auch im Gaszustande die Polarisationsebene des Lichtes drehen, wie Biot (1819) und eingehender Gernez (1864) am Dampf des Terpentinöls nachwiesen. Wir werden uns demgemäss hier nur mit dem Drehungsvermögen der Kohlenstoffverbindungen zu beschäftigen haben.

Das Drehungsvermögen der organischen Verbindungen ist zunächst als analytisches Hülfsmittel von grosser praktischer Bedeutung geworden, und zwar lassen sich mittelst desselben nicht nur die aktiven Stoffe direkt, wie z. B. Zucker in wässeriger Lösung, bestimmen, sondern unter Umständen, wie Landolt [2]) nachwies, auch inaktive in der

---

[1]) Vergl. darüber Ostwald, Allg. Chem. I. 802. Leipzig 1891.
[2]) B. **21.** 191 (1888).

Weise, dass man die Beeinflussung ihrer Gegenwart auf aktive Stoffe polaristrobometrisch ermittelt. Man charakterisirt eine aktive Substanz durch ihr „spezifisches Drehungsvermögen“ $[\alpha]$; bedeutet α den für eine bestimmte Lichtart (z. B. D) und bei einer bestimmten Temperatur (z. B. 20°) gemessenen und in Kreisgraden ausgedrückten Drehungswinkel, l die Länge der durchstrahlten Schicht in Decimetern, c die Anzahl g, welche in 1 cbcm der untersuchten Flüssigkeit (Lösung oder reiner Substanz) enthalten sind, so ist

$$[\alpha]_D^{20^0} = \frac{\alpha}{lc}.$$

Das spezifische Drehungsvermögen von in Lösung untersuchten Stoffen variirt übrigens im allgemeinen mit der Natur des Lösungsmittels und der Konzentration, so dass einer Angabe der Drehung auch Auskunft über diese Punkte beizufügen ist.

Von hervorragender Bedeutung ist ferner die optische Aktivität aus dem Grunde geworden, weil sie in einer qualitativ wohl erkannten Beziehung zur Konstitution der organischen Verbindungen steht; keineswegs ist sie nämlich eine allgemeine Eigenschaft dieser, sondern eine relativ sehr seltene. Wie Le Bel und van't Hoff (1874) gleichzeitig betonten[1], sind nur solche Verbindungen aktiv, die ein oder mehrere „asymmetrische Kohlenstoffatome“ besitzen, nämlich Kohlenstoffatome, deren vier Valenzen im Sinne der organischen Strukturchemie von vier unter sich verschiedenen Atomen oder Radikalen befriedigt werden. Allein die Existenz solcher Kohlenstoffatome bedingt keineswegs umgekehrt nothwendig optische Aktivität.

Um uns über dies Verhalten Rechenschaft zu geben, knüpfen wir an die van't Hoff'sche Hypothese an, wonach die vier Valenzen eines Kohlenstoffatoms nach vier symmetrischen Richtungen im Raume vertheilt sind (S. 151), und denken uns jene durch vier verschiedene Atome oder Atomgruppen gesättigt, die wir mit a, b, c, d bezeichnen wollen.

Wie die Betrachtung der beiden Formelschemata Fig. 14 lehrt, welche bei aller Aehnlichkeit doch zwei verschiedenen Verbindungen ent-

Fig. 14.

a b d c   b a d c

sprechen müssen, weil sie sich nicht zur Deckung bringen lassen, ist ihr Unterschied vergleichbar mit demjenigen zwischen rechter und linker Hand oder zwischen Bild und Spiegelbild. Greifen wir eine beliebige Ecke der beiden Tetraeder, z. B. diejenige, an welcher das Radikal d an-

---

[1]) Vergl. darüber van't Hoff, Dix années dans l'histoire d'une théorie. Rotterdam (1887).

gelagert ist, heraus, und betrachten von dieser aus das Tetraeder, so zeigt sich der Unterschied zwischen beiden Isomeren darin, dass wir bei dem links stehenden, um den Weg a b c zurückzulegen, im Sinne des Uhrzeigers, bei dem rechts stehenden aber im entgegengesetzten um die von d ausgehende Ecke des Tetraeders herumwandern müssen. Es kommt also den organischen Verbindungen, welche ein asymmetrisches C-Atom enthalten, eine Art schraubenförmiger Struktur zu; nennen wir etwa die links stehende linksläufig, so müssen wir die rechts stehende als rechtsläufig bezeichnen.

Obwohl von der Physik die Mechanik des Vorganges, welchen wir die optische Drehung nennen, noch nicht in zureichendem Maasse aufgeklärt worden ist, so wird doch bei Betrachtung des molekularen Baues der obigen Isomeren die Vermuthung nahe gelegt, dass sie vermöge ihrer schraubenförmigen Struktur optisch aktiv sein könnten, und wir schliessen, dass wenn das rechtsläufige Molekül die Polarisationsebene des Lichtes um einen gewissen Winkel nach der einen Richtung dreht, dann das linksläufige Molekül um ebensoviel nach der entgegengesetzten Richtung drehen muss.

Diese Anschauung sowie eine Anzahl Folgerungen hat nun an der Erfahrung eine vortreffliche Bestätigung gefunden und sich als ausserordentlich fruchtbar erwiesen; die mit ihr erzielten Erfolge haben wesentlich dazu beigetragen, dem anfänglich allzukühn aufgebaut erscheinenden Gebäude der Stereochemie durch die sicheren Stützen des Experimentes Halt zu verleihen. Folgendes sind die Fundamentalsätze, zu denen Theorie und Versuch [1]), soweit bis jetzt bekannt, in guter Uebereinstimmung, hinführen:

1. Im amorphen (festen, flüssigen oder gasförmigen) Zustande sind nur Verbindungen optisch aktiv, welche ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten.

2. Zu jeder optisch aktiven Substanz gehört ein Zwilling, welcher die Polarisationsebene des Lichtes gleich stark, aber im entgegengesetzten Sinne ablenkt; so dreht Rechtsweinsäure ebenso stark nach rechts, wie Linksweinsäure nach links. Die Darstellung des Zwillings ist übrigens noch keineswegs in allen Fällen gelungen.

3. Umgekehrt aber brauchen durchaus nicht alle Verbindungen, in denen asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind, optisch aktiv zu sein; es kann nämlich

a) das Drehungsvermögen sehr klein sein, so dass es sich einer sicheren Feststellung entzieht; da quantitative Beziehungen zwischen Stärke der Drehung und der Natur der vier verschiedenen Radikale, welche die Valenzen eines Kohlenstoffatoms sättigen, bisher vergeblich gesucht worden sind, so lässt sich im gegebenen Falle über den absoluten Betrag der Drehung nichts Sicheres aussagen;

b) innere Kompensation stattfinden; wenn in einem Molekül eine gerade Anzahl asymmetrischer Kohlenstoffatome vorhanden ist, so kann es vorkommen, dass die Wirkung der einzelnen sich genau neutralisirt und das Molekül als Ganzes inaktiv wird (dies ist z. B. der Fall bei der inaktiven Weinsäure);

---

[1]) Vergl. darüber Landolt, Optisches Drehungsvermögen org. Substanzen, Braunschweig 1879.

c) die betreffende Verbindung ein äquimolekulares Gemenge der Rechts- und Linksverbindung sein. Dies ist z. B. bei der Traubensäure der Fall, welche krystallisirt und in Lösung ein äquimolekulares Gemenge der Rechts- und Linksweinsäure ist.

Im letzteren Falle bietet die Trennung der beiden Bestandtheile eine ebenso interessante wie schwierige Aufgabe; in dem erwähnten Beispiele der Traubensäure ist diese Trennung auf folgenden (als typisch anzusehenden) Wegen gelungen:

α) durch Krystallisation des Natronammoniaksalzes und Sortiren der Krystalle mit rechts- und linkshemiedrischen Flächen, aus denen die beiden Säuren dann leicht wieder in Freiheit zu setzen sind (Pasteur).

β) Aus einer übersättigten Lösung von traubensaurem Natronammoniak scheidet sich bei Berührung mit einem Krystalle von rechtsweinsauren Natronammoniak nur letzteres aus, während das linksweinsaure Salz in Lösung bleibt (Gernez).

γ) Bisweilen ist die Löslichkeit des rechts- und linksweinsauren Salzes hinreichend verschieden, um zu einer Trennung zu gelangen (Pasteur).

δ) Bei Zusatz von Fermenten (Hefeauszug) zu einer Lösung von traubensaurem Ammoniak verschwindet die Rechtsweinsäure durch Gährung, während das linksweinsaure Salz zurückbleibt (Pasteur).

Absorption des Lichtes. Fällt monochromatisches Licht, d. h. Licht von einer bestimmten Wellenlänge, senkrecht auf eine absorbirende Schicht von der Dicke d, so wird ein Theil des Lichtes zur Erwärmung der durchstrahlten Substanz verwendet und geht so durch Absorption verloren. Das Grundgesetz der Absorption lautet, dass die Intensität des austretenden Lichtes J′ derjenigen des eintretenden J proportional ist, und dass, wenn γ einen der absorbirenden Substanz eigenthümlichen Zahlenfaktor bedeutet, die Beziehung besteht

$$J' = J\,(1 - \gamma)^{d};$$

der Absorptionskoeffizient γ variirt mit der Wellenlänge des Lichtes; um diese Variation zu erkennen, bestrahlt man die absorbirende Substanz am besten mit weissem Lichte und zerlegt das austretende Licht mit Hülfe eines Spektralapparates.

Wegen der Konstruktion der Spektralapparate muss auf die Handbücher der Physik verwiesen werden[1]); es sei nur erwähnt, dass die für den Laboratoriumsgebrauch konstruirten Apparate auf der dispergirenden Kraft durchsichtiger Stoffe, speziell des Glases, beruhen und demgemäss Refraktionsspektra liefern, dass man aber neuerdings bei wissenschaftlichen Untersuchungen sehr häufig die Spektra durch Diffraktion der Gitter erzeugt, welche Methode wegen der Regelmässigkeit und Stärke der Dispersion und weil sie von den störenden Absorptionserscheinungen des Glases befreit werden kann (Reflexionsgitter), besonders bei Untersuchung des infrarothen und des ultravioletten Theiles des Spektrums ausserordentliche Vortheile bietet und häufig die

[1]) Vergl. auch die Monographien über Spektralanalyse von Kayser (Berlin 1883) und H. W. Vogel (Berlin 1889).

allein anwendbare ist. Zur Untersuchung der ultravioletten Strahlen bedient man sich der Photographie; man kann aber auch durch Phosphorescenz die ultravioletten Strahlen in sichtbare verwandeln. Zur Untersuchung des infrarothen Theiles des Spektrums hat man vornehmlich die von den infrarothen Strahlen ausgeübten Wärmewirkungen (Thermosäule, Bolometer) verwendet.

Man unterscheidet folgende Arten der Absorption:

1. sie nimmt stetig mit der Wellenlänge des Lichtes zu oder ab — einseitige Absorption. Meistens findet eine Zunahme der Absorption mit abnehmender Wellenlänge statt, d. h. das violette Ende des Spektrums wird stärker absorbirt als das rothe;

2. sie zeigt im Spektrum ein Minimum und eine stetige Zunahme nach beiden Seiten — zweiseitige Absorption;

3. sie weist abgeflachte Maxima auf; das Spektrum erscheint dann von Absorptionsbanden durchzogen;

4. sie weist scharfe Maxima auf; das Spektrum erscheint dann von Absorptionslinien durchzogen.

Letztere Art der Absorption, die bei weitem am meisten charakteristisch ist, findet man besonders bei glühenden Gasen.

Da die Absorptionsfähigkeit der Stoffe in so ausserordentlichem Maasse und so ungemein mannigfaltig mit ihrer Natur variirt, wie kaum eine andere Eigenschaft, so scheint sie in erster Linie dazu berufen zu sein, uns über den molekularen Bau der Stoffe Aufschluss zu liefern. Allein die bisher auf diesem Gebiete erzielten Erfolge sind keineswegs diesen Erwartungen entsprechend. Wir kennen unzählige Beispiele dafür, dass mit einer nur relativ geringen Aenderung der Molekularstruktur eine durchgreifende Aenderung der Absorptionsfähigkeit verbunden ist; allein von den Gesetzen, zufolge denen dies geschieht, kennen wir nicht einmal die allgemeinen Züge. Lösen wir z. B. durch Temperaturerhöhung den lockeren Zusammenhalt der Moleküle N_2O_4 — Stickstoffdioxyd — und lassen sie in die einfacheren Moleküle NO_2 zerfallen, so erhalten wir bei nur äusserst geringfügiger Aenderung des chemischen Verhaltens aus einem schwach gelb ein dunkel rothbraun gefärbtes Gas, welches in den Gang eines Lichtstrahles eingeschaltet das Spektrum mit einer Unzahl Absorptionslinien durchzieht. Selbst bei ungeänderter Molekulargrösse kann die Absorption stark variiren; löst man Jod in Schwefelkohlenstoff und in Aether auf, so erhält man im ersten Falle violett, im zweiten rothbraun gefärbte Lösungen, welche jedoch beide das Jod den Siedepunktsbestimmungen zufolge in der Molekulargrösse J_2 enthalten. Freilich ist nicht ausgeschlossen, dass die verschiedene Farbe durch Reaktion mit dem Lösungsmittel, nämlich durch Bildung von Molekülen bestehend aus $J_2 + n$ Molekülen des Lösungsmittels, verursacht ist. Derartige Fälle, wo die Absorption gelöster Stoffe mit der Natur des Lösungsmittels mehr oder weniger stark variirt, sind übrigens nichts Seltenes; im allgemeinen, aber keineswegs immer, rücken die Absorptionsstreifen um so weiter nach Roth, je stärker die brechende Kraft des Lösungsmittels ist.

Jedenfalls kann der Satz, dass jede Molekülgattung ihr eigenes Absorptionsspektrum besitzt, nicht bezweifelt werden.

Einige Regelmässigkeiten haben sich beim Vergleiche der Zusammensetzung und der Absorption organischer Verbindungen ergeben;

Einführung von Br oder der Gruppen Methyl, Aethyl, Oxymethyl, Carboxyl verschiebt die Dunkelheitsmaxima im Absorptionsspektrum der Verbindung nach Roth, Einführung der Nitro- und Amidgruppe nach Blau. [1]) Die Absorption im Ultraviolett und Infraroth ist von Soret, Hartley, Abney u. A. untersucht worden. Auf die praktischen Anwendungen zur Untersuchung des Blutes etc. kann hier nicht eingegangen werden (vgl. darüber insbesondere das oben citierte Buch von Vogel).

Die Untersuchung der Absorption glühender Metalldämpfe führte bekanntlich Kirchhoff zur Erklärung der Fraunhofer'schen Linien und zum Nachweise des Vorhandenseins irdischer Stoffe in der Sonnenatmosphäre. Hier folge nur noch die Aufzählung der daselbst sicher nachgewiesenen Elemente: H, Na, Ca, Mg, Fe, Cr, Ni, Cd, Mn, Al, Ti, Bi, Ag, Pt und vermuthlich eine Kohlenstoffstickstoffverbindung.

Emission des Lichtes. Abgesehen von den sogenannten Luminescenzerscheinungen, worunter man nach dem Vorschlage von E. Wiedemann [2]) die Fähigkeit gewisser Körper versteht, infolge äusserer Umstände, wie Belichtung (Photoluminescenz), elektrischer Entladung (Elektroluminescenz der Gase), chemischer Prozesse (Chemiluminescenz), Krystallisiren (Krystalloluminescenz), schwachem Erwärmen (Thermoluminescenz), schon bei niederen Temperaturen leuchtend zu werden, verdankt die normale, d. h. die durch die Wärmebewegung der Moleküle erzeugte Lichtentwickelung, mit der wir uns im Folgenden ausschliesslich beschäftigen werden, der hohen Temperatur des Licht entsendenden Stoffes ihre Entstehung. Nach dem Draper'schen Gesetze beginnen alle festen und flüssigen Körper mit zunehmender Temperatur Licht von immer kürzerer Wellenlänge auszustrahlen und zwar werden sie alle bei etwa 525^0 dunkelrothglühend, dann hellrothglühend und schliesslich weissglühend; betrachtet man das allmähliche Erglühen mit einem Spektroskop, so erscheint zuerst das rothe Ende des Spektrums, um sich mit zunehmender Temperatur immer mehr nach dem violetten Ende hin auszudehnen. Alle festen und flüssigen Körper liefern also ein kontinuirliches Spektrum; die Erbin- und Didymerde jedoch weisen ein von einzelnen hellen Linien durchzogenes kontinuirliches Spektrum auf.

Charakteristisch verschieden verhalten sich die glühenden Gase, welche nur oder wenigstens vorwiegend Strahlen von ganz bestimmten Wellenlängen aussenden und daher ein aus einzelnen getrennten Lichtbändern gebildetes Spektrum liefern, welches man je nach Anzahl und Breite der einzelnen Lichtbänder als Bandenspektrum oder als einfaches Linienspektrum bezeichnet. Auf der Thatsache, dass unter gewissen Bedingungen des Druckes und der Temperatur jedem Gase ein ganz bestimmtes und in hohem Maasse charakteristisches Emissionsspektrum zukommt, beruht die Emissionsspektralanalyse, deren Einführung in die Wissenschaft (1860) das unsterbliche Verdienst von Bunsen und Kirchhoff ist, und deren erste Frucht die Entdeckung einer Anzahl neuer Elemente war. Zur spektralanalytischen Unter-

---

[1]) G. Krüss, O. **2.** 312 (1888).
[2]) Wied. A. **34.** 449 (1888).

suchung ist es demgemäss erforderlich, die betreffende Substanz in den Zustand eines glühenden Gases zu bringen; bei leicht flüchtigen Stoffen, wie den Salzen der Alkalien, genügt die Flamme eines Bunsenbrenners; bei schwerer flüchtigen bedient man sich je nach Umständen des Knallgasgebläses, des elektrischen Funkens oder des elektrischen Kohlenbogens. Auf der auswählenden Emission der glühenden Gase beruht bekanntlich die bei so vielen optischen Versuchen erforderliche Erzeugung monochromatischen Lichtes. Uebrigens sei betont, dass auch Gase kontinuirliche Spektra geben können; nach Frankland ist z. B. das Spektrum von Wasserstoffgas, welches bei einem Druck von 20 Atmosphären in Sauerstoff verbrennt, ein kontinuirliches.

Dass jede Molekülgattung, ob isolirtes Atom oder chemische Verbindung, ihr eigenthümliches Spektrum besitzt, kann nicht bezweifelt, aber die Frage, welcher Molekülgattung ein beobachtetes Spektrum entspricht, nur selten mit Sicherheit beantwortet werden. Die Schwierigkeiten, auf welche man hier stösst, bestehen hauptsächlich darin, dass über den Molekularzustand eines glühenden Gases Sicheres schwer zu ermitteln ist, dass derselbe bei hohen Temperaturen, wo die Reaktionsfähigkeit der Stoffe wahrscheinlich eine sehr gesteigerte, sicherlich aber eine total veränderte ist, häufig ein sehr komplizirter sein wird, und dass wir demgemäss bei Vergasung einer Verbindung, oder selbst eines Elementes höchstwahrscheinlich ein Spektrum beobachten, welches aus der Uebereinanderlagerung von zu verschiedenen Molekülgattungen gehörigen sich zusammensetzt. Besonders dürften die Dissociationserscheinungen, die nach allem, was wir darüber wissen, bei hoher Temperatur viel häufiger sind als unter gewöhnlichen Umständen, eine wichtige Rolle spielen; in vielen Fällen werden gewiss durch Reaktion der verflüchtigten Substanz mit den Flammengasen oder der atmosphärischen Luft neue Molekülgattungen in vielleicht nur äusserst geringer Menge, aber in bei der ganz enormen Empfindlichkeit des Spektroskops gerade für Linienspektra hinreichendem Maasse entstehen, um deutlich erkennbare Linien zu liefern. Man hat Gründe für die Annahme, dass einzelne Atome Linienspektra, Atomkomplexe aber Bandenspektra liefern.

Von ausserordentlicher Wichtigkeit für die Mechanik des Leuchtens wie für die spektroskopische Forschung ist das von Kirchhoff entdeckte Gesetz, welches eine einfache Beziehung zwischen den Emissions- und Absorptionsspektren der glühenden Gase herstellt und sowohl theoretisch aus gewissen einfachen Annahmen sich streng herleiten lässt, wie auch experimentell auf das Beste bestätigt wurde. Es absorbirt hiernach jedes glühende Gas gerade die Lichtart, welche es aussendet; dasselbe charakteristische Linienpaar des Natriumdampfes, welches wir bei Betrachtung einer Natriumflamme mit dem Spektroskop hell auf dunkelem Grunde erblicken, erscheint dunkel auf hellem Grunde, wenn wir hinter dem glühenden Dampfe eine Lichtquelle von hinreichender Intensität (genügend hoher Temperatur) anbringen.

Gesetzmässigkeiten in der Vertheilung der Spektrallinien der Elemente. Da es kaum einem Zweifel unterliegen kann, dass das Emissionsspektrum auf das innigste mit der Konfiguration und dem Schwingungszustande der Moleküle und Atome einer leuchtenden

Substanz zusammenhängt, so darf man von einem Einblick in die Gesetze, nach welchen einerseits bei einem gleichen Stoffe die Linien im Spektrum sich vertheilen, und andererseits diese Vertheilung von Stoff zu Stoff variirt, vielleicht am ehesten weiteren Aufschluss über die Fragen nach der Beschaffenheit und dem Bewegungszustande der Atome erhoffen. Wenn man nun auch zur Zeit von einer tieferen Erkenntniss der hier vorhandenen Gesetzmässigkeiten weit entfernt ist, so liegen doch bereits beachtenswerthe Anfänge vor, die zur weiteren Verfolgung des Zieles anspornen.

Eine ganz allgemeine Regelmässigkeit, welche die Vertheilung der Spektrallinien betrifft, erkennt man schon bei flüchtiger Durchsicht der für die einzelnen Elemente aufgestellten Tabellen der Wellenlängen ihrer Linien; je weiter man sich dem violetten (brechbareren) Ende des Spektrums nähert, um so dichter drängen sich die Linien an einander, und im Ultraviolett ist der Linienreichthum fast regelmässig am grössten.

Man erkennt dies sehr deutlich aus einer von Kayser und Runge[1]) neuerdings vorgeschlagenen und zur analytischen Darstellung der Spektrallinien nicht ungeeigneten Interpolationsformel

$$\lambda^{-1} = A - Bm^{-2} - Cm^{-2},$$

welche den reciproken Werth der Wellenlänge λ (die Schwingungszahl) der Spektrallinien aus den empirisch gewählten Konstanten A, B und C zu berechnen erlaubt, wenn man darin für m successive die ganzen Zahlen 3, 4, 5 u. s. w. einsetzt; je grösser m wird, um so grösser wird, da B und C > 0 sind, die Schwingungszahl und um so näher rücken die Linien an einander, welche benachbarten Werthen von m entsprechen. Die schönen Messungen und leider weniger erfolgreichen als fleissigen Berechnungen, welche mit Hülfe obiger Formel angestellt sind, haben sich bis jetzt auf Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Hg erstreckt; der grosse Linienreichthum aller dieser Elemente machte es unmöglich, für jedes einzelne Element mit nur einer Formel auszukommen, so dass eine Zerlegung in eine Anzahl Serien erfolgen musste, für die dann einzeln die Werthe der Konstanten berechnet wurden.

Einen grossen und unzweifelhaften Erfolg hat man bisher nur bei der Berechnung der Linien des sogen. ersten Wasserstoffspektrums erzielt, welches man z. B. mittelst einer Geissler'schen Röhre erhält, in welcher der Druck nicht zu gering sein darf. Wie nämlich Balmer[2]) entdeckte, kann man die Wellenlängen jener Linien nach der einfachen Formel

$$\lambda^{-1} = A(1 - 4m^{-2}) \text{ oder } \lambda = \frac{1}{A} \cdot \frac{m^2}{m^2 - 4}$$

mit sehr grosser Genauigkeit berechnen. Setzt man in dieser Formel (welche einen Spezialfall der obigen allgemeineren darstellt, zu dem man gelangt, wenn man $B = \frac{4}{A}$ und $C = 0$ setzt) den Werth der Kon-

[1]) Wied. A. **41.** 302 (1890); **43.** 385 (1891); ausführlicher in den Abhandl. der Berliner Akad.

[2]) Wied. A. **25.** 18 (1885).

stanten $\frac{1}{A} = 3645{,}42$, so berechnet man für die danebenstehenden Werthe von m die folgenden Wellenlängen:

Wasserstoffspektrum.

Linie	m	berechnet	beobachtet	Differenz
Hα	3	6561,8	6562,1	+ 0,3
Hβ	4	4860,8	4860,7	+ 0,1
Hγ	5	4339,8	4339,5	— 0,3
Hδ	6	4101,1	4101,2	+ 0,1
Hε	7	3969,5	3969,2	— 0,3
Hζ	8	3888,4	3888,1	— 0,3
Hη	9	3834,8	3834,9	+ 0,1
Hϑ	10	3797,3	3797,3	+ 0,0
Hι	11	3770,0	3769,9	— 0,1
Hκ	12	3749,6	3750,2	+ 0,6
Hλ	13	3733,8	3734,1	+ 0,3
Hμ	14	3721,4	3721,1	— 0,3
Hν	15	3711,4	3711,2	— 0,2

Die unter „beobachtet“ verzeichneten Wellenlängen sind (in Zehnmillionstel Millimeter ausgedrückt) neueren Messungen Cornu's [1]) entnommen; der Anschluss der nach Balmer's Formel berechneten Wellenlängen an die Beobachtung ist ein ausgezeichneter.

Mit dem sogen. „zweiten Wasserstoffspektrum“, welches aus zahlreichen feinen Linien besteht, hat obige Formel keinen Zusammenhang; es wird die Vermuthung sehr nahe gelegt, dass die beiden Linienspektren zu verschiedenen Molekularzuständen des Wasserstoffs gehören, wenn man auch über ihre Natur nur vage Vermuthungen hegen kann. Möglicherweise erschwert der Umstand, dass auch die Spektren anderer Elemente durch Uebereinanderlagerung mehrerer zu verschiedenen Molekularzuständen gehörigen entstanden sind, und dass ihre Trennung nicht wie beim Wasserstoff, wo man das erste Spektrum gesondert erhalten kann, von selbst sich ergibt, die Entdeckung weiterer derartiger Gesetzmässigkeiten in ganz ausserordentlicher Weise.

Die zwischen den Spektren verschiedener Elemente bisher aufgefundenen Beziehungen beschränken sich im Grossen und Ganzen darauf, dass in ihrem sonstigen Verhalten verwandte Elemente auch augenfällige Analogien in dem Bau ihrer Linienspektren aufweisen. Als werthvoller Leitstern hat sich auch hier das periodische Gesetz erwiesen (S. 125); so sind die Spektren der Elemente der ersten Vertikalkolumne (mit Ausnahme des Lithiums) durch Serien charakteristischer Doppellinien, diejenigen der Elemente der zweiten Vertikalkolumne (mit Ausnahme des Baryums) durch Serien charakteristischer Tripletten ausgezeichnet, und eine Art von Homologie ist insofern unverkennbar, als mit zunehmendem Atomgewichte die entsprechenden Liniengruppen nach dem rothen Ende des Spektrums sich verschieben. Aehn-

[1]) Journ. de physique (2) V. 341.

liche Gesetzmässigkeiten fand Deslandres[1]) an den Bandenspektren der Metalloide wieder, welche aus einer Wiederholung von bezüglich der Anzahl der Maxima und Minima der Helligkeit, Abständen derselben u. s. w. sehr ähnlichen Banden bestehen.

Spezifische Wärme. Ueber die spezifische Wärme der Gase ist bereits das Erforderliche früher (S. 23) gesagt worden; die spezifische Wärme der Flüssigkeiten, besonders organischer Natur, ist wiederholt (von Reis, de Heen, Schiff u. A.) untersucht worden, doch haben sich überzeugende Gesetzmässigkeiten bisher kaum auffinden lassen; hingegen ist den Bemühungen von F. Neumann (1831), von Regnault (1840) und besonders von Kopp[2]), welcher in seiner berühmten Arbeit über die spezifische Wärme der festen Salze die Sache zu einem gewissen Abschlusse brachte, die Aufstellung einer weitgehenden und überraschenden Gesetzmässigkeit gelungen. Es ist hiernach die spezifische Wärme fester Stoffe eine ausgesprochen additive Eigenschaft; die Molekularwärme einer festen Verbindung (Produkt aus spezifischer Wärme und Molekulargewicht) ist gleich der Summe der Atomwärmen der in ihr enthaltenen Elemente. Die Atomwärmen haben folgende Werthe für

$$C = 1,8,\ H = 2,3,\ B = 2,7,\ Be = 3,7,\ Si = 3,8,\ O = 4,0,\ P = 5,4,\ S = 5,4,\ Ge = 5,5$$ [3])

und für die übrigen Elemente übereinstimmend etwa 6,4.

Die spezifische Wärme des festen Wassers (Eises) beträgt z. B. 0,474, die Molekularwärme $18 \times 0,474 = 8,5$, während sich aus der Zusammensetzung des Wassers, der Formel H_2O entsprechend,

$$2 \times 2,3 + 4 = 8,6$$

berechnet. Die spezifische Wärme von $CaCO_3$ beträgt 0,203, die Molekularwärme demgemäss 20,4, während sie sich nach Kopp's Gesetz zu $6,4 + 1,8 + 3 \times 4 = 20,2$ ergibt; berechnet man aus diesem Werthe rückwärts wieder die spezifische Wärme durch Division mit dem Molekulargewichte, so erhält man 0,201 anstatt 0,203, und ähnlich gut ist die Uebereinstimmung in den hunderten von untersuchten Fällen, wenn auch kleine, aber die Beobachtungen überschreitende Abweichungen nicht fehlen.

Sehr bemerkenswerth ist ferner der Umstand, dass die aus den spezifischen Wärmen der Verbindungen berechneten Atomwärmen mit denen der Elemente, die man im festen Zustande untersuchen konnte, übereinstimmen. Man kann demgemäss mit grosser Sicherheit schliessen, dass z. B. Chlor im festen Zustande die spezifische Wärme $\frac{6,4}{35,5} = 0,180$ besitzen, also dem Dulong-Petitschen Gesetze (S. 115) gehorchen würde. Für eine künftige kinetische Theorie des festen Aggregatzustandes wird zweifelsohne der Umstand, dass die Wärmekapazität fester Stoffe vor und nach ihrer chemischen Vereinigung fast ungeändert bleibt, dass also der Zuwachs der kine-

---

[1]) A. ch. [6] **14.** 5 (1888).
[2]) A. Suppl. **3.** 1 u. 289 (1864).
[3]) Nilson und Pettersson, O. **1.** 34 (1887).

tischen und potentiellen Energie der Atome, welche einer Temperatursteigerung um 1° entspricht, ebenso gross ist für die Atome eines unverbundenen, wie in chemischer Vereinigung mit andern befindlichen Elementes, dass ferner (Gesetz von Dulong und Petit) dieser Energiezuwachs für die Atome der Mehrzahl der Elemente sehr nahe gleich ist, einst von grundlegender Bedeutung werden.

In dem Kapitel „Thermochemie“ werden wir sehen, dass der Satz, wonach zwei im festen Aggregatzustande befindliche Elemente vor und nach ihrer Vereinigung gleiche Wärmekapazität besitzen, identisch mit dem ist, dass die bei der chemischen Vereinigung entwickelte Wärmemenge von der Temperatur unabhängig ist.

Dampfdruck. Nach der Theorie von van der Waals ist der Dampfdruck einer Substanz für jede Temperatur aus den Konstanten a und b der Zustandsgleichung (S. 45) zu finden; wir haben zu diesem Zwecke ja nur die zu der betreffenden Temperatur gehörige Isotherme zu konstruiren und eine zur Volumaxe parallele Gerade so zu legen, dass die beiden von ihr und dem geschlängelten Kurvenstück begrenzten Flächen einander gleich sind; der Abstand dieser Geraden von der Volumaxe ist der Dampfdruck. In praxi wird man allerdings hierbei auf äusserst verwickelte Rechnungen geführt. Die Frage, welche Beziehungen zwischen dem Dampfdruck oder richtiger der Dampfdruckkurve und der chemischen Konstitution der Stoffe bestehen, reduzirt sich also auf diejenige, welche Beziehungen zwischen den Konstanten a und b der Zustandsgleichung oder, da diese in einfacher Weise mit den kritischen Daten verknüpft sind, zwischen letzteren und der chemischen Konstitution bestehen.

Leider ist das Beobachtungsmaterial, welches bisher betreffs der kritischen Daten erbracht wurde, kein allzu reichliches; in den Tabellen S. 177 u. 178 sind die kritische Temperatur T_1 und der kritische Druck nebst der Siedetemperatur T für eine Anzahl Substanzen verzeichnet, wie sie sich aus den Messungen von Cagniard, Andrews, Sajotschewski, Hannay, van der Waals, Andsdell, Janssen, Pawlewski, Nadejdine, Wroblewski, Dewar, Vincent und Chappuis ergeben haben. (Vergl. auch die soeben erschienene Zusammenstellung der kritischen Daten nebst vollständigem Literaturnachweise Heilborn, O. 7. 601, 1891.)

Neuerdings sind von Batelli folgende kritische Daten mit grosser Genauigkeit gemessen worden (V = kritisches Volum):

	T_1	π	V
Aether $C_4H_{10}O$	470,0	35,77	4,8
Schwefelkohlenstoff CS_2 . . .	546,05	72,87	2,651
Wasser H_2O	637,3	194,6	4,812

Von den in der grossen Tabelle aufgeführten Zahlen ist der kritische Druck grossentheils mit einer Unsicherheit von mehreren Prozenten behaftet, wie die häufig von einander abweichenden Zahlen

Kritische Daten einiger Stoffe.

Substanz	Formel	T	T_1	$\frac{T}{T_1}$	π
Methylalkohol	CH_4O	334,5	505,9	0,661	71,3
Aethylalkohol	C_2H_6O	351,3	507,8	0,692	64,6
Propylalkohol	C_3H_8O	370,2	531	0,697	53,3
Isopropylalkohol	C_3H_8O	355,1	507,6	0,700	53,1
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	389	560,1	0,694	—
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	381	538	0,708	48,3
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	410	621	0,660	—
Allylalkohol	C_3H_6O	370	544,9	0,679	—
Aethyläther	$C_4H_{10}O$	308	463	0,665	36,9
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	391	544,5	0,658	—
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	410	612,9	0,669	—
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	429	611	0,702	—
Aethylformiat	$C_4H_8O_2$	327,3	504,5	0,649	49
Propylformiat	$C_3H_6O_2$	355	533,8	0,665	42,7
Isobutylformiat	$C_5H_{10}O_2$	370,9	551,2	0,673	38,3
Methylacetat	$C_3H_6O_6$	329	504,3	0,652	52,5
Aethylacetat	$C_4H_8O_2$	348,7	517,6	0,674	41,1
Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	373	549,3	0,679	34,8
Isobutylacetat	$C_6H_{12}O_2$	389,4	561,3	0,694	31,4
Methylpropionat	$C_4H_8O_2$	352,9	528,7	0,667	39,9
Aethylpropionat	$C_5H_{10}O_2$	371,6	545	0,687	34,6
Methylbutyrat	$C_5H_{10}O_2$	375	551	0,681	36,0
Aethylbutyrat	$C_6H_{12}O_2$	393	565,8	0,680	30,2
Aethylisobutyrat	$C_6H_{12}O_2$	386	553,4	0,698	30,1
Methylvalerat	$C_6H_{12}O_2$	390	566,7	0,688	31,5
Aceton	C_3H_6O	329,3	505,8	0,651	52,2
Acetaldehyd	C_2H_4O	294	441	0,667	—
Methan	CH_4	109	191,2	0,570	—
Aethylen	C_2H_4	163	282	0,578	58
Acetylen	C_2H_2	—	310	—	68
Amylen	C_5H_{10}	307	474	0,648	34
Benzol	C_6H_6	353	553,6	0,638	49,5
Diallyl	C_6H_{10}	332	507,4	0,654	—

Substanz	Formel	T	T_1	$\frac{T}{T_1}$	π
Toluol	C_7H_8	383	593,8	0,645	—
Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	432	649	0,666	—
Ammoniak	NH_3	234,5	404	0,580	114
Methylamin	$NH_2(CH_3)$	271	428	0,663	72
Dimethylamin	$NH(CH_3)_2$	281	436	0,645	56
Trimethylamin	$N(CH_3)$	282,3	433,5	0,651	41
Aethylamin	$NH_2(C_2H_5)$	291,5	450	0,648	66
Diäthylamin	$NH(C_2H_5)_2$	330	489	0,675	40
Triäthylamin	$N(C_2H_5)_3$	362	532	0,680	30
Propylamin	$NH_2(C_3H_7)$	322	491	0,656	50
Dipropylamin	$NH(C_3H_7)_2$	370,4	550	0,673	31
Chlorwasserstoff	HCl	238	324,5	0,733	86
Methylchlorid	CH_3Cl	249,3	414,5	0,602	—
Methylenchlorid	CH_2Cl_2	315	518	0,608	—
Chloroform	$CHCl_3$	333,2	533	0,625	54,9
Kohlentetrachlorid	CCl_4	349,5	555	0,630	58,1
Aethylchlorid	C_2H_5Cl	284	455,6	0,624	54
Propylchlorid	C_3H_7Cl	319,2	494	0,646	—
Aethylbromid	C_2H_5Br	312,1	499	0,626	—
Methyljodid	CH_3J	316,8	528	0,600	—
Aethyljodid	C_2H_5J	345	554	0,628	—
Stickoxydul	N_2O	183	309,4	0,591	73,1
Stickoxyd	NO	119,4	179,5	0,665	—
Stickstoffdioxyd	NO_2	295,5	444,2	0,665	—
Kohlenoxyd	CO	83	135,5	0,622	35,7
Kohlensäure	CO_2	194	304	0,638	73
Schweflige Säure	SO_2	263	428,4	0,614	78,9
Schwefelwasserstoff	H_2S	211,2	373,2	0,566	92
Schwefelkohlenstoff	CS_2	319,3	545,4	0,586	74,7
Cyan	C_2N_2	252	397	0,635	77,9
Sauerstoff	O_2	91,6	154,2	0,594	50
Stickstoff	N_2	78,6	127	0,619	34
Chlor	Cl_2	239,4	419	0,571	83,9
Brom	Br_2	336	575	0,584	—

verschiedener Beobachter zeigen. In der dritten Kolumne sind die Quotienten aus Siedetemperatur und kritischer Temperatur verzeichnet, und man erkennt sofort die Regelmässigkeit [1]), dass dieselben, wenn auch weit entfernt, konstant zu sein, doch nicht allzuviel um den Mittelwerth ca. $^2/_3$ schwanken. Man kann hieraus den Schluss ziehen, dass die Stoffe bezüglich Eigenschaften, die sich nicht zu sehr mit der Temperatur ändern, wie z. B. das von Kopp eingeführte „Molekularvolum", beim Siedepunkte in „übereinstimmenden Temperaturen" sich befinden. Hierdurch erhält das Kopp'sche Verfahren, die Molekularvolumina beim Siedepunkte zu vergleichen, bis zum gewissen Grade eine rationelle Begründung.

Von der Erkenntniss, welche Beziehungen zwischen den kritischen Daten und zwischen der Zusammensetzung und Konstitution der Stoffe bestehen, sind wir zur Zeit noch weit entfernt; ja, bei den kritischen Temperaturen verschwindet sogar die für die homologen organischen Verbindungen von Kopp (1842) entdeckte Regel, wonach einer Zunahme des Moleküls um die CH_2-Gruppe eine gleiche Siedepunktssteigerung (ca. 19^0) entspricht, wie aus mehreren Beispielen der Tabelle erkannt werden kann.

Verdampfungswärme. Von Depretz ist der Satz aufgestellt worden, dass die Verdampfungswärme dividirt durch die Zunahme, welche das spezifische Volum der Flüssigkeiten beim Verdampfen erfährt, bei den Temperaturen gleicher Dampfspannung gleich ist. Van der Waals [2]) hingegen hat aus seiner Theorie der Flüssigkeiten theoretisch das Resultat abgeleitet, dass obiger Quotient bei „gleichen reduzirten Temperaturen" (gleichen Bruchtheilen der kritischen Temperatur) dem kritischen Druck proportional sei. Thatsache jedoch ist, dass die Regel von Depretz in manchen Fällen recht gut stimmt; vergleichen wir die verschiedenen Substanzen beim Siedepunkt, wo sie den gemeinsamen Dampfdruck einer Atmosphäre besitzen, so können wir das Volum der Flüssigkeit gegen das des Dampfes in erster Annäherung vernachlässigen und letzteres nach den Gasgesetzen proportional $\frac{T}{M}$ setzen, wenn M das Molekulargewicht und T die Siedetemperatur in absoluter Zählung bedeutet. Dann wird, wenn λ die molekulare Verdampfungswärme ist,

$$\frac{\lambda}{T} = \text{konst.}$$

oder die molekulare Verdampfungswärme ist der absoluten Temperatur des Siedepunktes proportional (Regel von Trouton). Dieselbe ist von Schiff (1886) für organische Substanzen, insbesondere für zusammengehörige Gruppen, recht gut bestätigt gefunden und schwankte der Werth obigen Ausdrucks nur wenige Prozente um den Mittelwerth rund 20. Grösser sind die Schwankungen für andere Stoffe; bei Wasser z. B. ist $\frac{536{,}3 \times 18}{373} = 25{,}9$, also bedeutend grösser

[1]) Guldberg, O. **5.** 374 (1890).
[2]) Kontinuität etc. 138.

als der Mittelwerth; in andern Fällen ist obiger Quotient wieder viel kleiner. Immerhin kann die Regel zur rohen Schätzung unbekannter Verdampfungswärmen dienen; eine Diskussion der sicherlich strengeren Regel von van der Waals an der Hand des neuerdings erbrachten reichhaltigen Beobachtungsmaterials wäre wünschenswerth. Sehr auffallend ist die von Le Chatelier[1]) betonte Thatsache, dass auch für die Dissociation des Calciumkarbonats und -hydrats sowie verwandter Stoffe das gleiche Gesetz gültig ist. Man kann also auch mit einiger Sicherheit aus obenstehender Gleichung die Dissociationswärme berechnen.

In der Nähe des kritischen Punktes wird nach der thermodynamischen Formel (S. 42)

$$\lambda = T \frac{dp}{dt} (v - v')$$

die Verdampfungswärme gleich Null, weil hier $v = v'$ wird, ein von Matthias[2]) an der Kohlensäure und dem Stickoxydul auch experimentell verifizirtes Resultat.

Schmelzpunkt ist die Temperatur, bei welcher ein starrer Körper durch Zuführung von Wärme in den flüssigen Aggregatzustand übergeht oder geschmolzen wird. Entzieht man umgekehrt einer Flüssigkeit Wärme, so beginnt dieselbe bei einer bestimmten Temperatur den festen Aggregatzustand anzunehmen, sie erstarrt oder gefriert; die Temperatur, bei der dies eintritt, heisst Erstarrungspunkt oder Gefrierpunkt. Es kann keinem Zweifel mehr unterliegen, dass bei jeder chemisch einheitlichen, krystallisirbaren Substanz Schmelzpunkt und Gefrierpunkt (bei gleichem äusseren Druck) identisch sind und einer und derselben scharf bestimmbaren Temperatur entsprechen.

Für den Uebergang aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand, welcher ebenso wie derjenige aus dem flüssigen in den gasförmigen als ein in vieler Hinsicht sprungweiser und unstetiger anzusehen ist, sind vornehmlich hier wie dort zwei Umstände charakteristisch, nämlich erstens eine Aenderung der Dichte und zweitens eine Aenderung des Energieinhaltes. Das Schmelzen eines Körpers ist nämlich einerseits mit einer häufig beträchtlichen Volumänderung verbunden; anderseits bedarf es einer bedeutenden Zufuhr von Wärme, um den Uebergang zu bewerkstelligen, der sogenannten „latenten Schmelzwärme“.

Beide Merkmale können dann auch zur experimentellen Bestimmung des Schmelzpunktes Verwendung finden, doch basiren die angewendeten Methoden fast ausschliesslich auf dem grossen Wärmeverbrauch bei der Verflüssigung eines festen Körpers. Man verfährt in der Weise, dass man ein Thermometer mit der fein gepulverten Substanz umgibt und bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt; infolge der latenten Schmelzwärme bleibt das Thermometer, zumal bei geeignetem Umrühren, längere Zeit, bis nämlich alles geschmolzen ist, bei einer bestimmten und genau messbaren Temperatur stehen, welche dem Schmelzpunkte entspricht. Auf diese Weise können, besonders bei Verwendung grosser Substanzmengen, sehr genaue Zahlen erhalten werden,

---

[1]) C. r. **102.** 1243 (1886).
[2]) A. ch. [6] **21.** 69 (1890).

wie ja auch der Nullpunkt der Thermometerskala mit Hinblick auf die grosse Genauigkeit gewählt worden ist, mit welcher der Schmelzpunkt des Wassers nach obiger Methode sich bestimmen lässt.

Eine zweite Methode, welche ebenfalls grosse Sicherheit der Bestimmung bietet, gleichzeitig aber die Anwendung erheblich geringerer Substanzmengen (10 bis 20 g) ermöglicht, beruht auf der Erscheinung der Unterkühlung oder Ueberschmelzung. Während nämlich ein fester Körper bei seiner Schmelztemperatur unter allen Umständen flüssige Form annimmt, verzögert sich der umgekehrte Uebergang häufig in auffallender Weise und es bedarf eines äusseren Anlasses, damit die flüssige Substanz den ihrer Temperatur entsprechenden festen Zustand annimmt. Es ist wohl von Fahrenheit zuerst beobachtet worden, dass man Wasser weit unter 0°, den Schmelzpunkt des Eises, abkühlen kann, ohne dass Gefrieren eintritt. Fahrenheit hatte Regenwasser in einer Glaskugel während des Kochens luftleer eingeschlossen und fand dasselbe bei —10° noch flüssig. Als die Spitze der zugeschmolzenen Röhre abgebrochen wurde, so dass Luft hinzutrat, wurde der flüssige Inhalt der Kugel plötzlich von Eiskrystallen durchschossen. Aehnliche Erscheinungen sind dann später in grosser Zahl beobachtet worden, und es hat sich herausgestellt, dass alle Flüssigkeiten obiges Phänomen in mehr oder minder ausgesprochener Weise deutlich zeigen, wie ja überhaupt derartige „labile Zustände“ eine grosse Rolle spielen und sich überall wiederfinden. Das Gefrieren einer unterkühlten Flüssigkeit kann auf verschiedene Weise eingeleitet werden, wie durch plötzliches Hinzutreten von Luft bei obigem Versuche, durch heftige Erschütterung, Reiben mit einem Glasstabe an den Wänden des Gefässes und dergl. Die hier beobachteten Erscheinungen sind vollkommen denen bei übersättigten Lösungen analog, und ebenso wie dort das Ausfallen der festen Substanz am sichersten durch Hinzuthun einer Spur derselben erzielt wird, so tritt Gefrieren einer unterkühlten Flüssigkeit unfehlbar ein, wenn man einen Krystall derselben hineinwirft. Mit dem Ausscheiden der festen Substanz, d. h. dem theilweisen Gefrieren, ist nun eine der Menge der letzteren und ihrer Schmelzwärme entsprechende Wärmeentwickelung verbunden, welche ein sofortiges Ansteigen der Temperatur bis zum Schmelzpunkte zur Folge hat, und zwar findet diese Einstellung der Temperatur mit grosser Präzision und Sicherheit statt, so dass man auf diesem Wege zu einer genauen Kenntniss jener gelangen kann (vergl. auch S. 134).

Sowohl die Methoden des Schmelzens wie des Erstarrenlassens grösserer Mengen Substanz liefern bis auf Hundertstel Grade übereinstimmende Zahlen und müssen nach einer kürzlich veröffentlichten Arbeit von Landolt[1]) über die Genauigkeit der Schmelzpunktbestimmungen als die einzigen bezeichnet werden, welche zu sicheren Resultaten führen. Nichtsdestoweniger wird man in praxi weitaus am häufigsten, wenn man entweder wegen der doch nicht vollkommenen Reinheit der Substanz auf die äusserste Genauigkeit verzichtet oder aber nicht über hinreichende Mengen verfügt, um nach obigen Methoden operiren zu können, sich des bekannten einfachen Verfahrens bedienen, welches darin besteht, dass man ein Kapillarröhrchen, in welcher die

[1]) O. **4.** 349 (1888).

Substanz sich befindet, an ein Thermometer befestigt und beide in ein gemeinsames Bad von Wasser, Oel, Paraffin oder Schwefelsäure taucht. Die Temperatur, die das Thermometer in dem Augenblicke anzeigt, in welchem die in festem Zustande undurchsichtige Masse eben durchsichtig zu werden beginnt, wird als der Schmelzpunkt notirt. In klarem Bade und bei günstiger Beleuchtung ist der Moment der Farbänderung in der Regel scharf zu erkennen, doch sind zuweilen, wenn die Substanz schon vor dem eigentlichen Schmelzen durchscheinende Beschaffenheit annimmt, Beobachtungsfehler von mehreren Graden möglich. In diesem Falle mag das Herabgleiten der schmelzenden Substanz nach einem tiefer gelegenen Theile des Kapillarröhrchens als Anzeichen der beginnenden Verflüssigung dienen; deutlicher wird dieser Moment bei einer von Piccard[1]) angegebenen einfachen Vorrichtung dem Auge sichtbar gemacht.

Schliesslich hat J. Löwe[2]) vorgeschlagen, einen Platindraht mit der geschmolzenen Substanz zu überziehen und im Quecksilberbade zu erwärmen, bis durch Abschmelzen jener der Kontakt zwischen dem Platin und dem Quecksilber entsteht und dadurch ein galvanischer Strom geschlossen wird, welcher eine Klingel zum Ertönen bringt; doch lieferte diese Methode, sowie einige nahe liegende Abänderungen, nach Landolt nicht besonders übereinstimmende und leicht zu hohe Werthe.

Der Uebergang vom festen in den flüssigen Zustand ist bisweilen, wie schon Réaumur 1726 bekannt war, mit einer Volumverminderung (Wasser, Wismut, Gusseisen), in der Regel jedoch mit einer Volumzunahme verbunden. Welches Verhalten eine Substanz zeigt, lässt sich in den meisten Fällen aus der Form der Oberfläche der erstarrten Substanz ersehen; einer konvexen Oberfläche entspricht eine Zunahme, einer konkaven hingegen eine Abnahme des Volums beim Erstarren. Häufig kann man auch die Frage einfach durch die Beobachtung entscheiden, ob der feste Körper auf seinem geschmolzenen Produkte schwimmt oder nicht; doch muss man bei einem geringen Dichteunterschied der Substanz in fester und flüssiger Form sich vor Täuschungen hüten, welche in Folge der durch die Erwärmung hervorgerufenen Konvektionsströme im Inneren der Flüssigkeit veranlasst werden können. Quantitative Messungen über die Volumänderung beim Schmelzen sind mit besonderer Genauigkeit am Wasser angestellt und haben zu dem Resultate geführt, dass 1 g Wasser von 0^0 1,0001 und 1 g Eis von 0^0 1,0908 cbcm einnimmt. Diese, wie man sieht, recht bedeutende Volumänderung ist in sehr sinnreicher Weise von Bunsen bei Konstruktion seines Eiskalorimeters zur Verwendung gebracht. Ferner sind von Kopp[3]) mittelst eines dilatometrischen Apparates die Volumvergrösserungen folgender Substanzen beim Schmelzen gemessen worden:

---

[1]) B. **8.** 687.

[2]) J. Löwe, Dingl. pol. J. **201.** 250; vergl. auch C. H. Wolff, Zeitschrift anal. Chem. **15.** 472; Krüss, Zeitschr. f. Instrumentenkunde. **4.** 33; Christomanos, B. **23.** 1093.

[3]) A. **93.** 129.

	Volumzunahme	Schmelzpunkt
Phosphor	0,0343	44°
Schwefelkrystalle von Girgenti	0,0500	115°
Wachs	0,00423	64°
Stearinsäure	0,1100	70°
Stearin	0,0496	60°
Krystallisirtes Chlorcalcium ($CaCl_2 + 6 H_2O$)	0,0965	29°
Natriumphosphat ($Na_2HPO_3 + 12 H_2O$)	0,0509	35°
Unterschwefligsaures Natron ($Na_2S_2O_3 + 5 H_2O$)	0,0510	45°
Rose'sches Metall	0,0155	95 bis 98°

Vor und nach dem Schmelzpunkt ist in der Regel eine gleichmässige Ausdehnung mit zunehmender Temperatur zu beobachten, und es kommen den Substanzen im festen und flüssigen Zustande im allgemeinen verschiedene thermische Ausdehnungskoeffizienten zu. Das Verhalten einiger organischer Verbindungen ist mit grosser Genauigkeit von O. Pettersson[1]), welcher für Ameisensäure und Essigsäure die Kontraktion beim Erstarren zu 12,33 und 12,58 %, also nahe gleich, ermittelte, und das Verhalten der Metalle mit theilweise widersprechenden Resultaten von Nies und Winkelmann[2]), sowie von E. Wiedemann[3]) untersucht worden. Während nämlich die ersteren nach auf der Schwimmmethode basirenden Versuchen zu dem Resultate gelangen, dass Zinn, Zink, Wismut (um etwa 3 %), Antimon, Kupfer, Eisen, vermutlich auch Blei und Kadmium sich beim Erstarren ausdehnen, konstatirte E. Wiedemann mittelst dilatometrischer Methode, dass Wismut allerdings obiges Verhalten zeigt, dass aber Zinn, Schnelloth und wahrscheinlich auch Blei beim Schmelzen geringere Dichte annehmen.

Der Einfluss des äusseren Druckes wie derjenige fremder Beimengungen ist experimentell und theoretisch wohl erforscht; ersterer ist geringfügig genug, um in praxi ausser Acht gelassen werden zu können (vergl. S. 52); von letzterem ist schon in der Theorie der Lösungen eingehend die Rede gewesen (S. 89). Der Schmelzpunkt als fixer, wohl bestimmbarer Temperaturpunkt findet vielfach Anwendung zur Graduirung von Thermo- und Pyrometern.

Die verschiedenen Stoffe, Verbindungen wie Elemente, zeigen in ihrer Schmelztemperatur die grössten Verschiedenheiten; neben Körpern, welche bisher jedem Versuch, sie zu verflüssigen, bei den höchsten erreichbaren Temperaturen erfolgreich widerstanden haben (Kohlenstoff, Titan u. s. w.), finden wir solche, die auch bei den niedersten Wärmegraden nicht in den festen Zustand sich haben überführen lassen. Der Schmelzpunkt ist eine jedem Körper charakteristische Grösse; es entsteht also die Frage, welche Beziehungen den Schmelzpunkt mit der

[1]) J. pr. Chem. [2] **24.** 129 u. 193.
[2]) Wied. A. [2] **13.** 43; **18.** 364.
[3]) Wied. A. [2] **17.** 576; **20.** 228.

Zusammensetzung und sonstigen Eigenschaften verbinden, eine Frage jedoch, die bisher nur in wenig zureichendem Maasse Beantwortung hat finden können.

Die wichtigste auf diesem Gebiete erkannte Gesetzmässigkeit ist der Zusammenhang zwischen Atomgewicht und Schmelzpunkt der Elemente, auf den bereits bei Besprechung des periodischen Gesetzes hingewiesen wurde (S. 124). Welchen Einfluss auf den Schmelzpunkt der Salze die Natur des positiven und negativen Bestandtheils und auf den der organischen Verbindungen ihre Zusammensetzung und Konstitution ausüben, sind Fragen, deren Beantwortung erst von der Zukunft zu erwarten ist, wenn auch im letzteren Falle gelegentlich einige Regelmässigkeiten sich ergeben haben [1]).

Gleichwohl ist schon jetzt dem Schmelzpunkte unter allen physikalischen Eigenschaften insofern eine ganz besondere Bedeutung zuzuschreiben, als keine andere in solchem Maasse geeignet ist, zur Charakterisirung eines chemisch einheitlichen Stoffes zu dienen, als gerade diese. Insbesondere ist bei den Forschungen der organischen Chemie die Ermittelung des Schmelzpunktes eine viel geübte Operation; in der That weisen ihm seine leichte und sichere Bestimmbarkeit, seine ungemeine Empfindlichkeit gegen äussere Beimengungen, sowie der glückliche Umstand, dass fremde Beimischungen ihn fast immer im gleichen Sinne, nämlich erniedrigend beeinflussen, unter allen physikalischen Konstanten einen ganz hervorragenden Platz zu.

Elektrolytische Leitung. Der Transport der Elektrizität in leitenden Stoffen kann in zweierlei Weise erfolgen, mit oder ohne gleichzeitigen Transport von Materie; letzteres geschieht in den „metallisch“ ersteres in den „elektrolytisch“ leitenden Stoffen, auch Leiter „erster“ oder „zweiter“ Klasse genannt. Die Natur der metallischen Leitung ist uns durchaus unbekannt; das wichtigste, was wir darüber wissen, ist der von G. Wiedemann und Franz nachgewiesene Parallelismus zwischen der metallischen und thermischen Leitungsfähigkeit der Metalle; doch auch hiervon vermag bisher uns keine Theorie Rechenschaft zu geben.

Hingegen sind wir im Besitze eingehender Vorstellungen über das Wesen der Elektrolyse, welche in der Geschichte der physikalischen und chemischen Disziplin so häufig die Rolle eines beide verknüpfenden Bandes gespielt hat; besteht sie ja doch in einer die stärksten Affinitäten überwindenden chemischen Zersetzung durch die elektrische Kraft, deren Studium seit Langem die Lieblingsbeschäftigung der Physik bildet.

In der Theorie der Lösungen sahen wir (S. 95), wie die Verschiebung der freien (d. h. nicht mit einander zum elektrisch-neutralen Moleküle vereinigten) Ionen im Lösungsmittel, und zwar der positiven Ionen in der Richtung von der Anode zur Kathode, der negativen in der entgegengesetzten, in Folge elektrischer Kräfte den Vorgang der Stromleitung bildet; eine Lösung leitet also die Elektrizität um so besser, je zahlreicher die Ionen vorhanden sind und je kleiner die Reibung ist, welche letztere bei ihrer Wanderung erfahren. Diese Vorstellung

[1]) Vergl. Beilstein, Handbuch **1.** 60 (1886).

ist nun unverändert auf jeden elektrolytisch leitenden Stoff zu übertragen, mag derselbe gasförmig, flüssig oder fest, einheitlich oder ein Gemisch sein.

Da eine wägbare Menge eines Stoffes unmöglich nur aus positiven oder nur aus negativen Ionen bestehen kann, weil dies eine Anhäufung so immenser Elektrizitätsmengen bedeuten würde, dass sie in Folge ihrer gegenseitigen Abstossung sich sofort zerstreuen müsste, so kann nur ein zusammengesetzter Stoff (kein Element) die Fähigkeit elektrolytischer Leitung besitzen; und da die Moleküle des leitenden Stoffes elektrolytisch dissociirt sein müssen, damit freie Ionen vorhanden sind, die freien Ionen aber, je nachdem sie positiv oder negativ geladen sind, in zwei scharf unterschiedene Klassen sich sondern, so erkennt man die Nothwendigkeit, in den elektrolysirbaren Stoffen einen scharf ausgeprägten Dualismus ihrer Zusammensetzung zu statuiren (S. 146).

Die elektrische Ladung der Ionen ist gleich gross, gleichgültig, ob sie in Lösung oder in einem Stoffe einheitlicher Zusammensetzung vorkommen, wie daraus hervorgeht, dass Faraday's elektrolytisches Grundgesetz ebenso für geschmolzene Salze wie für wässerige Lösungen gilt.

Ueber die elektrolytische Leitung der wässerigen Lösungen wurde das Wichtigste bereits bei Besprechung der Theorie der elektrolytischen Dissociation (S. 95) abgehandelt und wird in der Verwandtschaftslehre noch wiederholt davon die Rede sein; diejenige anderer Lösungen ist bis jetzt leider wenig untersucht worden[1]). Das Leitungsvermögen einheitlicher Stoffe, wie z. B. geschmolzener Salze, ist offenbar ebenso wie bei Lösungen dem Dissociationszustande direkt und der Reibung der Ionen umgekehrt proportional; allein es war bisher noch nicht möglich, das beobachtete Leitungsvermögen nach diesen beiden Faktoren zu zerlegen, weil eine analoge Erscheinung, wie die Konzentrationsänderungen an den Elektroden in Folge der Hittorf'schen Ueberführung bei den Lösungen, hier naturgemäss in Wegfall kommen muss. Wir sind daher auch noch nicht im Stande, anzugeben, ein wie grosser Bruchtheil der insgesammt vorhandenen Moleküle eines geschmolzenen Salzes in die Ionen zerfallen ist, wenn die Beantwortung dieser Frage auf Umwegen auch lösbar erscheint.

Es ist sehr auffallend, dass wir keinen Elektrolyten kennen, der bei gewöhnlicher Temperatur in reinem Zustande eine merkliche Leitungsfähigkeit besitzt. Weder flüssiges Salzsäuregas noch reines Wasser leitet z. B. die Elektrizität merklich; durch Mischung beider erhalten wir erst leitende Flüssigkeiten. Sicherlich ist der Grund hiervon nicht etwa der, dass die Ionen in den reinen Flüssigkeiten einen zu grossen Widerstand bei ihrer Fortbewegung erfahren, sondern es sind offenbar die flüssigen Elektrolyte in reinem Zustande bei gewöhnlichen Temperaturen nur äusserst wenig elektrolytisch dissociirt; erst bei höheren Temperaturen finden wir in den geschmolzenen Salzen sehr gut leitende und demgemäss nicht unbeträchtlich dissociirte einheitliche Substanzen. Ob die Zunahme des Leitungsvermögens dieser Stoffe mit der Temperatur, die pro Grad gewöhnlich nach einigen Pro-

[1]) Vergl. Lenz, Wied. Beibl. **7.** 399 (1882); Kablukoff, O. **4.** 429 (1889).

millen zählt, auf zunehmender Dissociation oder abnehmender Reibung der Ionen beruht, muss dahingestellt bleiben.

Sehr merkwürdig ist ferner die Erscheinung, dass beim Schmelzpunkte der Salze häufig weder in der Grösse des Leitungsvermögens noch in seinem Temperaturkoeffizienten eine wesentliche Aenderung nachweisbar ist [1]); es lässt sich hieraus wohl ziemlich sicher schliessen, dass in diesen Fällen weder die Ionenreibung noch die elektrolytische Dissociation eine merkliche Aenderung bei der Verflüssigung des Salzes erleidet.

Neuerdings hat man wiederholt auch das Leitungsvermögen heisser Gase als ein elektrolytisches aufgefasst, und in der That ist es Arrhenius, welcher die Frage systematisch vom Standpunkte der neueren, von ihm selber mitbegründeten Anschauungen über die Natur der elektrolytischen Leitung angriff, kürzlich [2]) gelungen, nicht nur obige Anschauung sehr wahrscheinlich zu machen, sondern auch die Zahl und die Reibung der in glühenden Flammengasen befindlichen freien Ionen zu berechnen. Durch einen, von einer Wasserluftpumpe getriebenen Zerstäuber wurde ein Gemisch von Luft und kleinen Tröpfchen verschiedener Salzlösungen in die Luftzuführung eines Bunsenbrenners getrieben, dessen Flamme so auf gut konstanter „Salzkonzentration" erhalten wurde; letztere war dem Gehalte der im Zerstäuber befindlichen Salzlösung proportional und wurde durch photometrische Messung im absoluten Maasse bestimmt. Das ursprünglich sehr kleine Leitungsvermögen der Flamme des Bunsenbrenners, welches durch zwei eingetauchte Platinelektroden galvanometrisch bestimmt wurde, stieg sehr stark an, sobald sie von Salzdämpfen erfüllt wurde. Einfache und leicht zu deutende Resultate lieferten die Salze der Alkalimetalle, welche unabhängig von der Natur des negativen Bestandtheiles leiteten, indem z. B. alle Kalisalze bei äquivalenten Konzentrationen die Flamme auf gleiches Leitungsvermögen brachten. Nach Arrhenius sind als die Ionen dieser Salze ihr positiver Bestandtheil und die negative Hydroxylgruppe anzusehen, indem in der Flamme sich das Hydroxyd des betreffenden Metalles bildet, welches sich dann in geringem und von der Konzentration in theoretisch vorherzusehender Weise abhängigem Grade elektrolytisch dissociirt. Wenn auch noch manche Einzelheiten erst durch weitere Versuche entschieden werden können, so ist doch bereits die Existenz freier Ionen auch im Gaszustande höchst wahrscheinlich gemacht.

---

[1]) Grätz, Wied. A. **40.** 18 (1890); Poincaré, A. ch. [6] **21.** 289. (1890.)
[2]) Wied. A. **42.** 18 (1891).

Drittes Buch.

Die Umwandlungen der Materie (Verwandtschaftslehre I.).

I. Kapitel.

Das Gesetz der chemischen Massenwirkung.

Ziele der Verwandtschaftslehre. Als das letzte Ziel der Verwandtschaftslehre muss die Aufgabe bezeichnet werden, die bei den stofflichen Umwandlungen thätigen Kräfte auf physikalisch wohl erforschte zurückzuführen. Die Frage nach der Natur der Kräfte, welche bei der chemischen Vereinigung oder Umsetzung der Stoffe ins Spiel treten, wurde schon früher aufgeworfen, als es eine wissenschaftliche Chemie gab. Bereits die griechischen Philosophen sprachen von der Liebe und dem Hass der Atome als Ursache der stofflichen Veränderungen und — viel weiter sind wir auch heute nicht gekommen. An der anthropomorphen Anschauungsweise der Alten haben wir im Grunde nur den Namen gewechselt, wenn wir die Ursache der chemischen Veränderungen in der wechselnden Affinität der Atome suchen.

An Versuchen zwar, zu bestimmten Vorstellungen zu gelangen, hat es nie gefehlt; zwischen den plumpen Anschauungen eines Borelli und Lemery, welche die Fähigkeit der Atome, sich fest an einander zu lagern, in ihrer hakenförmigen Struktur erblickten, und deren wir uns heute nur bildlich bedienen, wenn wir von der „Verkettung der Atome im Molekül" sprechen, und den wohl durchdachten Ausführungen eines Newton, Bergmann, Berthollet, die in dem chemischen Prozess ein Attraktionsphänomen, dem Fallen eines Steines zur Erde vergleichbar, sahen, finden wir alle möglichen Abstufungen. Nur vorübergehend schien es, als ob die Identifizirung der chemischen Kräfte mit der Anziehung der verschiedenartigen Elektrizitäten einen tieferen Einblick in ihr Wesen gewährte; denn auch über die Autorität eines Berzelius (146) hinweg emanzipirte sich die Chemie von dieser Hypothese, welche, anstatt zu erweiterter Erkenntniss zu führen, die unbefangene Auffassung der Thatsachen nur zu trüben geeignet war. Man sagt nicht zu viel mit der Behauptung, dass keine Wechselwirkung der Körper unter einander von der Physik entdeckt ist, die nicht auch von einem

spekulativen Kopfe zur Erklärung der chemischen Kräfte herangezogen worden sei.

Der Erfolg hat bis jetzt aber keineswegs dem aufgewendeten Scharfsinn entsprochen; es kann nicht offen genug bekannt werden, dass wir von dem Ziele, die chemischen Umsetzungen auf das Spiel physikalisch wohl definirter und untersuchter Kräfte zurückzuführen, heute noch weit entfernt sind.

Angesichts dieser unläugbaren Thatsache muss man sich denn doch fragen, ob denn dieses Problem ein glücklich gewähltes oder nicht etwa ein verfrüht aufgeworfenes darstellt. Und in der That scheint es, als ob das intensive Hinarbeiten auf das Ziel zur Zeit nicht gerade vielversprechend, als ob der Unterbau, von dem aus man die reife Frucht pflücken kann, noch nicht sicher und hoch genug aufgeführt sei. Nirgends mehr zeigt sich der Meister, wie gerade in der weisen Beschränkung, die sich der Naturforscher bei der Wahl des zu erreichenden Zieles aufzuerlegen hat, und nirgends liegt die Gefahr näher, werthvolle Arbeitskraft beim Hinarbeiten auf ein Problem fast nutzlos zu vergeuden, welches heute unüberwindliche Schwierigkeiten bietet, die aber in kurzer Zeit vielleicht schon fast mühelos durch Ausnützung von auf scheinbar ganz andern Gebieten errungenen Erfolgen überwunden werden können. Gerade die Geschichte der Chemie bietet hierfür ein schlagendes Beispiel; so lange die Alchymisten aus werthlosen Metallen Gold zu machen suchten, blieben ihre Bemühungen des Erfolges bar; erst die Beschäftigung mit scheinbar unbedeutenden Fragen schuf die wissenschaftliche Chemie.

Das näher liegende Ziel besteht nun darin, dass man in abwartender Entsagung, was die Frage nach dem W e s e n der treibenden Kräfte bei chemischen Umsetzungen anbetrifft, das Augenmerk auf ihre W i r k u n g s w e i s e, insbesondere auf ihre Abhängigkeit von den äusseren Bedingungen, wie Massenverhältniss, Temperatur und Druck, richtet. Und hier sind glänzende und unzweifelhafte Erfolge erzielt worden. Aehnlich wurden auch die Gesetze, durch welche der von den Gasen ausgeübte Druck geregelt wird, früher gefunden als seine Zurückführung auf die Stösse der Gasmoleküle; denkbar wäre es ja gewesen, dass ein genialer Blick aus den Anschauungen der kinetischen Gastheorie die Gasgesetze vor ihrer Entdeckung wenigstens zum Theil vorausgesehen hätte; in Wirklichkeit aber haben viele mühevolle Forschungen den Weg ebnen müssen, welcher zu der kinetischen Auffassung des Gaszustandes führte. Von einer anschaulichen Vorstellung des Vorganges einer chemischen Vereinigung sind wir noch weit entfernt; aber wir sind im Besitze einiger Gesetze, welche ihn regeln, und ein weiteres Suchen nach diesen wird wohl der Konzeption jener vorausgehen müssen. Als minderwerthig im Vergleich zum obigen Ziele wird man übrigens die Erforschung solcher Gesetze nicht ansehen dürfen; denn schliesslich wird ja auch der Standpunkt, von dem aus man z. B. die experimentelle Entdeckung der Gasgesetze als ihrer theoretischen Begründung mindestens ebenbürtig betrachtet, berechtigte Vertretung finden. Wir können in mancher Hinsicht den gegenwärtigen Stand der Verwandtschaftslehre mit dem der theoretischen Astronomie vergleichen; dieselbe baut sich in von andern Wissenschaften unerreichter Vollendung auf dem N e w t o n'schen Gesetze auf, wonach

sich zwei Massenpunkte dem Produkt ihrer Massen direkt und dem Quadrat ihrer Entfernung indirekt proportional anziehen, ein Gesetz, welches uns die Wirkungsweise der Attraktion beschreibt, nicht ihr Wesen erklärt, welches bis heute uns dunkel ist. Die Fragestellung, welche der folgenschweren Entdeckung dieses Gesetzes voranging, war nicht, warum, sondern wie fällt ein Stein zur Erde. Aehnlich wurde ein grosser Erfolg der chemischen Mechanik erzielt, als man sich nicht fragte, warum, sondern wie invertiren Säuren in wässeriger Lösung den Rohrzucker. Und wenn auch bei der Komplizirtheit der chemischen Erscheinungen, wo im grellen Gegensatz zur Astronomie die individuelle Natur der Materie zum schärfsten Ausdruck gelangt, ein so einfaches und allgemein gültiges Gesetz wie das Newton'sche sich bis jetzt nicht hat ermitteln lassen, so ist die theoretische Chemie doch im sicheren Besitze einer Anzahl fundamentaler Naturgesetze, durch welche, ähnlich wie die theoretische Astronomie den Himmelskörpern ihre Bahnen anweist, eine formale Beschreibung des Verlaufes chemischer Vorgänge ermöglicht wird.

Die Darlegung und Anwendung dieser Gesetze bildet den zweiten Theil der vorliegenden Uebersicht der theoretischen Chemie, in welchem der Einfluss des Massenverhältnisses (drittes Buch) und zugeführter Energie (viertes Buch) auf die Reaktionsfähigkeit der Stoffe besprochen werden wird.

Chemischer Gleichgewichtszustand. Wenn wir eine Anzahl reaktionsfähiger Stoffe zusammenbringen und so ein chemisches System, wie wir es nennen wollen, herstellen, so wird eine Reaktion vor sich gehen, die aber nach Ablauf einer genügend langen Zeit ihr Ende erreicht; wir sagen dann, unser System befinde sich im chemischen Gleichgewicht. Im allgemeinen ist nur für bestimmte Bedingungen des Druckes und der Temperatur der Gleichgewichtszustand ein bestimmter und eine Aenderung jener Grössen hat eine Aenderung des letzteren im Gefolge. Uebrigens bedarf es grosser Vorsicht, ehe man ein System als im Gleichgewichtszustande befindlich anspricht; denn die Beobachtung, dass auch nach längerer Zeit sich keine stoffliche Umwandlung nachweisen lässt, ist hierzu nicht immer ausreichend. So kann man ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff, wie viele Versuche gezeigt haben, Jahre lang im zugeschmolzenen Glasballon aufbewahren, ohne dass merkliche Wasserbildung eintritt; trotzdem sind die beiden Gase keineswegs im Gleichgewichte, sondern wir haben alle Gründe zu der Annahme, dass bei gewöhnlicher Temperatur die Reaktion eben nur zu langsam vor sich geht, um in einem der Beobachtung zugänglichen Zeitraume nachgewiesen werden zu können, und dass der wirkliche Gleichgewichtszustand erst nach einer fast (aber nicht absolut) vollständigen Vereinigung der Gase zu Wasser eingetreten ist, dass es aber zur Erreichung desselben bei gewöhnlicher Temperatur eines ungeheuer langen Zeitraums bedarf.

Umkehrbare Reaktion. Wir wollen im Folgenden unter dem allgemeinen Symbol

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots = n_1' A_1' + n_2' A_2' + \ldots$$

den Ausdruck einer Reaktionsgleichung verstehen, welche aussagt, dass n_1 Moleküle des chemisch einheitlichen Stoffes A_1 und n_2 Moleküle des Stoffes A_2 u. s. w. zusammentreten, um n_1' Moleküle des Stoffes A_1' und n_2' Moleküle des Stoffes A_2' u. s. w. zu bilden. Es können die Stoffe A_1, A_2, . . ., A_1', A_2' . . . in beliebiger Anzahl und Menge zugegen sein und in beliebigem Aggregatzustande sich befinden; wir sagen, die Stoffe sind bei einem gewissen Mengenverhältniss bezüglich obiger Reaktion im chemischen Gleichgewicht, wenn sie bei diesem Mengenverhältniss beliebig lange neben einander lagern können, ohne dass ein Umsatz im Sinne obiger Reaktionsgleichung, weder in der einen Richtung noch in der entgegengesetzten, sich vollzieht.

Wir nennen nun eine nach obigem Schema verlaufende Reaktion *umkehrbar* (oder reziprok), wenn sie im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts vor sich geht, sobald wir von beliebigen Mengen der Stoffe A_1, A_2 u. s. w. ausgehen, mit beliebigem Ueberschuss einiger (*nicht aller*) Reaktionsprodukte A_1', A_2' . . ., und wenn sie im entgegengesetzten Sinne vor sich geht, sobald wir von beliebigen Mengen der Stoffe A_1', A_2' u. s. w. ausgehen, mit beliebigem Ueberschuss der Reaktionsprodukte A_1, A_2 u. s. w., doch so, dass der schliesslich erreichte Gleichgewichtszustand in beiden Fällen derselbe ist, wenn wir von äquivalenten Mengen ausgehen.

Ein ausgezeichnetes Beispiel einer umkehrbaren Reaktion ist die Esterbildung, die nach der Gleichung

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_6H_5OH} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3COOH} \rightleftarrows \underset{\text{Aethylacetat}}{C_6H_5\text{-}CH_3COO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

vor sich geht; ein Molekül Aethylalkohol und ein Molekül Essigsäure treten zusammen, um ein Molekül des Esters (Aethylacetat in diesem Falle) und ein Molekül Wasser zu bilden, oder umgekehrt. Wenn wir nämlich Alkohol und Essigsäure zusammenbringen, so geht eine Reaktion im Sinne der Gleichung von links nach rechts vor sich; mischen wir hingegen ein Molekül des Esters mit einem Molekül Wasser, so geht eine Reaktion im Sinne der Gleichung von rechts nach links vor sich; dieselbe verläuft aber in beiden Fällen nicht vollständig, d. h. bis zum Verbrauch der reagirenden Bestandtheile, sondern sie macht vorher Halt, indem sich ein Gleichgewichtszustand herstellt, bei welchem alle vier reagirenden Bestandtheile neben einander vorhanden sind. Gehen wir von äquivalenten Mengenverhältnissen aus, d. h. von Mengenverhältnissen, welche durch Umwandlung im Sinne der Reaktionsgleichung in einander überführbar sind, so gelangen wir in beiden Fällen zum identischen Gleichgewichtszustande. Bringen wir also, um den einfachsten Fall zu wählen, ein g-Molekül Alkohol (46 g) mit einem g-Molekül Essigsäure (60 g) oder ein g-Molekül Aethylacetat (78 g) mit einem g-Molekül Wasser (18 g) zusammen, so erhält in beiden Fällen, wie die Erfahrung lehrt, das Reaktionsgemisch die schliessliche Zusammensetzung

$$\frac{1}{3}\text{ Molekül Alkohol} + \frac{1}{3}\text{ Mol. Essigsäure} + \frac{2}{3}\text{ Mol. Ester} + \frac{2}{3}\text{ Mol. Wasser.}$$

Wir nennen ein chemisches System *homogen*, wenn dasselbe in allen seinen Punkten physikalisch und chemisch gleiche Beschaffenheit besitzt, und wir nennen es *inhomogen*, wenn das nicht der

Fall ist. Ein z. B. von einem Gasgemisch oder einer Lösung gebildetes System nennen wir homogen; sind aber ausserdem feste Körper zugegen, oder trennt sich die Flüssigkeit in verschiedene Schichten, so wird das System inhomogen.

Man war früher wohl häufig der Meinung, dass die „umkehrbaren Reaktionen“ zu den Ausnahmen gehören, oder dass man zwei verschiedene Klassen von Reaktionen zu unterscheiden habe, die umkehrbaren und die nichtumkehrbaren; allein eine derartige scharfe Grenze existirt durchaus nicht, und es kann keinem Zweifel unterliegen, dass es sich bei geeigneter Versuchsanordnung immer wird erreichen lassen, dass eine Reaktion bald in der einen, bald in der entgegengesetzten Richtung vor sich geht, d. h. dass im Prinzip jede Reaktion umkehrbar ist. Wenn wir gleichwohl im Folgenden unsere Betrachtungen ausdrücklich auf umkehrbare Reaktionen beziehen, so legen wir uns nur insofern eine Beschränkung auf, als wir voraussetzen, dass für die betreffende Reaktion die Bedingungen der Umkehrbarkeit bereits gefunden sind. Auch dann, wenn eine Reaktion vom praktischen Standpunkte aus vollständig verläuft, wie z. B. die Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser, haben wir durchaus keinen Grund einen wesentlichen Unterschied gegenüber der Esterbildung zu statuiren, die bei äquivalentem Mengenverhältniss von Säure und Alkohol nur bis zu $^2/_3$ des möglichen Umsatzes vor sich geht; der Unterschied ist eben nur ein quantitativer, indem Wasserstoff und Sauerstoff in äquivalentem Verhältniss sich auch sicherlich nicht absolut vollständig vereinigen, sondern die Reaktion macht auch hier zweifellos früher Halt, ehe die Grenze des möglichen Umsatzes erreicht ist, wenn auch die Mengen von beiden Gasen, die bei gewöhnlicher Temperatur im Gleichgewichte unverbunden bleiben, wegen ihrer Geringfügigkeit unserem Nachweise sich entziehen.

Wir werden das Gesetz der Massenwirkung nun zunächst für umkehrbare Reaktionen, die in einem homogenen System vor sich gehen, entwickeln; es wird dann später keine Schwierigkeit bieten, es für die inhomogenen Systeme zu erweitern. Nach dem Vorgange van't Hoff's führen wir in die Reaktionsgleichung, um anzudeuten, dass wir es mit einer umkehrbaren Reaktion zu thun haben, an Stelle des Gleichheitszeichens zwei übereinander stehende, nach entgegengesetzter Richtung zeigende Pfeile ein ($\rightleftarrows$).

Das Gesetz der Massenwirkung wird uns nicht nur darüber unterrichten, wie der Gleichgewichtszustand in einem chemischen System sich mit dem Mengenverhältniss der reagirenden Komponenten ändert, sondern auch über die Art und Weise, besonders über die Geschwindigkeit, mit welcher derselbe erreicht wird; es ist das Grundgesetz sowohl für die chemische Statik, wie für die chemische Kinetik.

Hingegen sagt das Massenwirkungsgesetz über den Einfluss der Temperatur nichts aus; die hierüber entdeckten Gesetze werden im vierten Buche (Umwandlungen der Energie) besprochen werden.

Kinetische Ableitung des Gesetzes der Massenwirkung. Wir wollen annehmen, dass in einem homogenen Systeme die Molekülgattungen A_1, A_2 . . . A_1', A_2' . . . zugegen sind, welche nach dem Schema, und zwar nur nach diesem,

$$A_1 + A_2 + \ldots \rightleftarrows A_1' + A_2' + \ldots$$

auf einander einwirken können; verglichen mit der allgemeinen Reaktionsgleichung S. 189 haben wir hier also den einfacheren Fall, dass die Grössen $n_1, n_2 \ldots n_1' n_2' \ldots$ alle gleich 1 sind, dass also von jedem Stoffe nur ein Molekül an der Reaktion sich betheiligt. Die reagirenden Stoffe mögen gasförmig sein, oder ein flüssiges Gemisch bilden oder schliesslich in einem beliebigen Lösungsmittel gelöst sein; in jedem Fall können wir über den Verlauf der Reaktion folgende Betrachtung anstellen. Damit ein Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung in der Richtung von links nach rechts stattfinde, ist es offenbar nothwendig, dass die Moleküle $A_1, A_2, \ldots$ sämmtlich in einem Punkte zusammenstossen; andernfalls ist eine Reaktion unmöglich, weil eben Nebenreaktionen zunächst ausgeschlossen sein sollen. Ein derartiger Zusammenstoss braucht aber natürlich nicht nothwendig zu der Umlagerung der Atome in den einzelnen Molekülen zu führen, welche obige Reaktion ausmacht; vielmehr muss ausserdem dieser Zusammenstoss ein derartig günstiger sein, dass die erforderliche Lockerung des Atomverbandes in den einzelnen Molekülen statthat, welche der Umlagerung vorausgehen muss. Unter einer grossen Anzahl derartiger Zusammenstösse wird also nur ein bestimmter, unter vergleichbaren äusseren Umständen gleicher Procentsatz mit einem Umsatz im Sinne der Gleichung von links nach rechts verbunden sein; aber dieser Umsatz wird um so grösser werden, je zahlreicher die Zusammenstösse sind, und zwar wird zwischen beiden Grössen direkte Proportionalität stattfinden. Beachten wir nun, dass die Zahl der Zusammenstösse offenbar jeder der Konzentrationen der Körper $A_1, A_2 \ldots$, also insgesammt dem Produkte dieser Konzentrationen proportional sein muss, so ergibt sich die Geschwindigkeit v des Umsatzes im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts

$$v = k\, c_1\, c_2\, c_3 \ldots$$

$c_1, c_2 \ldots$ bedeuten darin die räumlichen Konzentrationen, d. h. die Anzahl von g-Molekeln, mit denen die Stoffe $A_1, A_2 \ldots$ im Liter enthalten sind, und k ist bei gegebener Temperatur eine Konstante, welche der Geschwindigkeitskoeffizient genannt werden möge.

Genau die gleiche Ueberlegung haben wir nun für die Moleküle $A_1', A_2' \ldots$ anzustellen; auch hier wird der Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung von rechts nach links mit der Zahl der Zusammenstösse aller dieser Moleküle in einem Punkte zunehmen, und letztere wieder dem Produkte ihrer räumlichen Konzentrationen proportional sein. Bezeichnen wir mit k' den entsprechenden Proportionalitätsfaktor, so ergibt sich die Geschwindigkeit v', mit welcher der Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung von rechts nach links erfolgt,

$$v' = k'\, c_1'\, c_2' \ldots$$

wenn $c_1', c_2' \ldots$ wieder die Anzahl g-Moleküle bedeuten, mit welcher jeder der Stoffe $A_1', A_2' \ldots$ im Liter vorhanden ist.

Diese räumlichen Konzentrationen bezeichnet man häufig auch als die aktiven Massen der reagirenden Komponenten. Die Reaktionsgeschwindigkeit im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts — oder umgekehrt — ist also proportional dem Produkte der aktiven Massen der links — oder rechts — stehenden Komponenten.

Weder v noch v' können wir einzeln beobachten; vielmehr liefert

uns die messende Verfolgung eines Reaktionsverlaufes stets die Differenz dieser beiden Grössen. Denn die wirklich beobachtbare totale Reaktionsgeschwindigkeit setzt sich aus der Differenz obiger beiden partiellen Reaktionsgeschwindigkeiten zusammen, weil eben der in jedem Zeitmoment wirklich beobachtete Umsatz gleich dem Umsatze in dem einen Sinne vermindert um den Umsatz im entgegengesetzten Sinne während dieses Zeitmomentes ist.

Dementsprechend haben wir, wenn Gleichgewichtszustand eingetreten ist, nicht etwa anzunehmen, dass überhaupt kein Umsatz mehr stattfindet; vielmehr wird hier nur der Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts kompensirt durch den Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung von rechts nach links und demgemäss wird der zu beobachtende totale Umsatz gleich Null, d. h. das System befindet sich im Gleichgewicht. Es ergibt sich also hierfür die Beziehung

$$v - v' = o$$

und demgemäss

$$k\, c_1\, c_2 \ldots = k'\, c_1'\, c_2' \ldots,$$

das Grundgesetz der chemischen Statik.

Die Anschauung, dass im Gleichgewichtszustande nicht absolute Indifferenz zwischen den reagirenden Stoffen besteht, sondern dass vielmehr streng genommen die reagirenden Bestandtheile unverändert weiter ihrer gegenseitigen Einwirkung unterliegen, und dass hier nur der gegenseitige Umsatz sich gerade aufhebt, ist von fundamentaler Bedeutung für die Auffassung der stofflichen Veränderungen überhaupt. Man drückt dies gewöhnlich so aus, dass das Gleichgewicht in diesem und in analogen Fällen kein statisches, sondern ein dynamisches sei. Diese Anschauungsweise hat sich als eine unmittelbare Folge der kinetisch-molekularen Betrachtungsweise ergeben und ist insbesondere beim Ausbau der kinetischen Gastheorie häufig mit Erfolg näher durchgeführt worden. So hat man das Gleichgewicht zwischen Wasser und Wasserdampf nach Clausius nicht etwa so aufzufassen, als ob hier weder flüssiges Wasser verdampfe noch gasförmiges sich kondensire; vielmehr finden beide Vorgänge auch im Gleichgewicht, d. h. bei Berührung von gesättigtem Wasserdampf mit Wasser, ununterbrochen statt; nur treten durch ein bestimmtes Oberflächenstück des flüssigen Wassers in einem beliebigen Zeitmoment ebensoviele Wassermoleküle in der einen wie in der entgegengesetzten Richtung hindurch (vergl. auch S. 45). Für den chemischen Umsatz ist diese Anschauung zuerst von Williamson (1851) angedeutet und später von Guldberg und Waage, Pfaundler u. A. näher ausgeführt worden.

Für den Reaktionsverlauf, d. h. für die Geschwindigkeit, mit welcher der chemische Umsatz in jedem Augenblick dem Gleichgewichtszustande zustrebt, gilt die Gleichung

$$V = v - v' = k c_1 c_2 \ldots - k' c_1' c_2' \ldots,$$

welche das Grundgesetz der chemischen Kinetik bildet.

Natürlich stellt die Gleichgewichtsformel nur einen speziellen Fall der soeben abgeleiteten dar, zu der man gelangt, wenn man die totale Geschwindigkeit gleich Null setzt; wie man ja auch in der analytischen

Mechanik aus den allgemeinen Bewegungsgleichungen sofort durch Spezialisirung zu den Gleichgewichtsbedingungen gelangt.

Die Verallgemeinerung obiger Gleichungen bietet keine Schwierigkeit für den Fall, dass die Reaktion nach dem Schema

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots = n_1' A_1' + n_2' A_2' + \ldots$$

vor sich geht, wo $n_1, n_2 \ldots, n_1, n_2' \ldots$ die Anzahl der Moleküle bedeuten, mit der sich jeder Stoff an der Reaktion betheiligt, also nothwendig *ganze* und meistens nicht grosse (selten z. B. grösser als drei) Zahlen sind. Damit dann die Reaktion im Sinne von links nach rechts vor sich geht, ist ein Zusammentreffen von n_1 Molekülen des Stoffes A_1, n_2 Molekülen des Stoffes A_2, u. s. w. erforderlich, und in gleicher Weise wie oben gelangt man zu dem Resultate, dass dann

$$v = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots$$

und entsprechend

$$v' = k' c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \ldots$$

zu setzen ist; die totale Reaktionsgeschwindigkeit ist wiederum durch die Differenz der partiellen Reaktionsgeschwindigkeiten

$$V = v - v' = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots - k' c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \ldots$$

gegeben, eine Formel, welche den allgemeinsten Ausdruck des Gesetzes der chemischen Massenwirkung für den Fall homogener Systeme darstellt. Setzt man V gleich Null, so erhält man natürlich wieder die für den Gleichgewichtszustand gültige Formel.

Es sei übrigens betont, dass die obige kinetische Ableitung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung keineswegs den Rang eines vollgültigen Beweises beansprucht, sondern nur als ein Mittel zur Plausibelmachung dieses Gesetzes betrachtet werden darf; den Beweis wird letzteres erst an einer Fülle von Thatsachen und Gesetzmässigkeiten finden, die theils ohne jenes unverständlich bleiben würden, theils an der Hand des allgemeinen Gesetzes erst entdeckt worden sind. Die neuere Entwickelung der theoretischen Chemie führt immer überzeugender zu der Erkenntniss, dass wir in der Formulirung der chemischen Massenwirkung den Ausdruck eines der bedeutungsvollsten Naturgesetze zu erblicken haben, welches dazu berufen ist, das Fundament für den weiteren Ausbau der Verwandtschaftslehre zu liefern. Die unten zu besprechenden Anwendungen des Gesetzes werden überzeugend lehren, dass man mit seiner Hülfe den Verlauf der verschiedenartigsten stofflichen Umwandlungen ähnlich in strenge Formeln kleiden kann, wie das Newton'sche Gravitationsgesetz den Himmelskörpern ihre Bahnen vorschreibt.

Zur Geschichte des Gesetzes der Massenwirkung. Als die erste Theorie, welche sich die Beschreibung der Wirkungsweise der chemischen Kräfte zur Aufgabe machte, muss die von dem schwedischen Chemiker Bergmann im Jahre 1775 entwickelte angesehen werden, deren leitendes Prinzip sich in folgenden Satz einkleiden lässt:

Die Grösse der chemischen Affinität kann man durch eine bestimmte Zahl ausdrücken; wenn die Affinität des Stoffes A zu dem Stoffe B grösser ist als zu dem Stoffe C,

so wird letzterer von B vollständig aus seiner Verbindung mit A verdrängt werden im Sinne der Gleichung:

$$AC + B = AB + C.$$

Diese Theorie lässt also den Einfluss des Mengenverhältnisses der reagirenden Stoffe gänzlich ausser Acht, und sie musste verlassen werden, sobald ein solcher nachgewiesen war.

Ein Versuch, diesen Faktor zu berücksichtigen, machte Berthollet (1801), welcher den Begriff des chemischen Gleichgewichtszustandes in die Wissenschaft eingeführt hat; die Anschauungen des französischen Chemikers lassen sich in folgendem Satze zusammenfassen:

Die verschiedenen Stoffe besitzen verschiedene Affinität zu einander, welche jedoch nur bei unmittelbarer Berührung zur Geltung kommt; ausser von der chemischen Affinität aber hängt der Gleichgewichtszustand noch wesentlich von dem Mengenverhältniss der reagirenden Stoffe ab.

Der richtige Kern der Ideen Berthollet's ist auch heute noch das leitende Grundprinzip der Verwandtschaftslehre; insbesondere gilt dies von der Auffassung vieler Reaktionen, welche im Sinne Bergmann's vollständig, d. h. bis zum Verbrauche der reagirenden Komponenten verlaufen, dies aber nur aus dem Grunde, weil von den Reaktionsprodukten eins oder mehrere aus dem Reaktionsgemisch auskrystallisiren oder verdampfen und so die entgegengesetzte Reaktion unmöglich wird.

An Berthollet's Ideen anknüpfend gelang es zwei norwegischen Forschern, Guldberg und Waage, den Einfluss der reagirenden Massen in ein einfaches Gesetz, das oben dargelegte Gesetz der chemischen Massenwirkung, zu kleiden. Die Resultate ihrer theoretischen und experimentellen Untersuchungen sind in der 1867 zu Christiania erschienenen Schrift[1]) „Études sur les affinités chimiques" niedergelegt, seit deren Erscheinen eine neue Epoche der theoretischen Chemie datirt.

Uebrigens sind schon vorher von Wilhelmy (1850) und Harcourt und Esson (1866) Formeln zur Beschreibung des Verlaufes gewisser chemischer Vorgänge aufgestellt worden, welche bereits als Anwendungen des Gesetzes der Massenwirkung aufzufassen sind. Das Verdienst von Guldberg und Waage, letzteres in seiner vollen Bedeutung erkannt und nach allen Seiten hin konsequent durchgeführt zu haben, bleibt hierdurch natürlich ungeschmälert.

Die Abhandlung der beiden skandinavischen Forscher blieb vielfach unbekannt; so kam es, dass Jellett (1873), van't Hoff (1877) u. A. unabhängig zum gleichen Gesetze gelangen konnten.

Schliesslich sei noch des grossen Verdienstes von Horstmann (1870) gedacht, welcher an der Hand bestimmter Probleme den Nachweis lieferte, dass die Anwendung der Thermodynamik auf chemische Vorgänge zu Formeln führt, welche mit den aus dem Gesetze der Massenwirkung erschlossenen in Uebereinstimmung sind. Die weitere Verfolgung des von Horstmann zuerst betretenen Weges hat viel dazu beigetragen, dieses Gesetz auch theoretisch sicher zu stellen.

---

[1]) Im Auszuge mitgetheilt J. pr. [2] **19.** 69 (1879).

II. Kapitel.

Chemische Statik. Homogene Systeme.

Gleichgewicht zwischen Gasen. Entsprechend den verschiedenen Aggregatzuständen der Stoffe kann das betrachtete, in allen seinen Theilen physikalisch wie chemisch homogene und im Gleichgewichtszustande befindliche System gasförmig, flüssig oder fest sein. Gemäss des alten Grundsatzes „corpora non agunt nisi fluida" wäre die letzte Gattung homogener Systeme eigentlich von der Betrachtung von vorneherein auszuschliessen; allein eine, wenn auch spärliche, Erfahrung hat diesen Grundsatz zwar nicht gerade zu Schanden werden lassen, aber doch seine durchgehende Gültigkeit widerlegt, so dass der Vollständigkeit halber auch dem Gleichgewicht, welches sich in einem im festen Aggregatzustande befindlichen homogenen Gemische herstellt, eine allerdings sehr kurze Besprechung gewidmet werden muss.

Für die gasförmigen Systeme hat der Begriff der „aktiven Masse" eine sehr einfache und anschauliche Bedeutung. Wir verstanden unter der aktiven Masse eines Stoffes (einer Molekülgattung) die Anzahl g-Moleküle, mit welcher derselbe im Liter vorhanden ist; nun entspricht aber der Partialdruck, unter welchem ein Gas in einem Gasgemische steht, einfach dieser Grösse, weil eben nach Avogadro's Gesetz der Druck eines Gases nur von der Molekülzahl abhängt, mit welcher es in der Volumeinheit enthalten ist. Wir können also in die Gleichung S. 194 einfach an die Stelle der Konzentrationen die Partialdrucke der verschiedenen Molekülgattungen einsetzen, welche sich an der Reaktion betheiligen. Es wird so, wenn in einem gasförmigen System eine Reaktion im Sinne der Gleichung

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows n_1' A_1' + n_2' A_2' + \ldots$$

sich abspielt, und wenn die Partialdrucke der Molekülgattungen $A_1, A_2 \ldots$ $p_1, p_2 \ldots$, diejenigen der Molekülgattungen $A_1', A_2' \ldots$ $p_1', p_2' \ldots$ betragen, für den Gleichgewichtszustand folgende Beziehung erhalten:

$$\frac{p_1'^{n_1'} \; p_2'^{n_2'} \ldots}{p_1^{n_1} \; p_2^{n_2} \ldots} = \frac{k}{k'} = K.$$

In dieser Formel kommt nur das Verhältniss der beiden Geschwindigkeitskoeffizienten vor; wir wollen diese Grösse den „Gleichgewichtskoeffizienten" nennen und mit K bezeichnen.

Bildung des Jodwasserstoffs. Es sei obige Formel zunächst auf die Bildung des Jodwasserstoffs aus Joddampf und Wasserstoff angewendet, welche im Sinne der Gleichung

$$H_2 + J_2 = 2\,HJ$$

erfolgt. Diese Reaktion ist zuerst von Hautefeuille[1]), später von

---

[1]) C. r. **64.** 618 (1867).

Lemoine[1]) sehr eingehend untersucht worden. Letzterer liess in zugeschmolzenen Glasballons gewogene Jodmengen auf ein gemessenes Volum Wasserstoff einwirken; nachdem der Gleichgewichtszustand sich hergestellt hatte, wurde der Balloninhalt in ein Eudiometer übergeführt und der zurückgebliebene Wasserstoff gemessen, während der gebildete Jodwasserstoff von der Sperrflüssigkeit (Wasser) absorbirt wurde. Die Reaktion geht bei gewöhnlicher Temperatur so ausserordentlich langsam und träge vor sich, dass die beiden Stoffe absolut indifferent gegen einander zu sein scheinen und demgemäss von einander getrennt werden können (z. B. durch Absorption, wie bei Lemoine's Versuchen), ohne dass während der Trennung eine merkliche Verschiebung des Gleichgewichtszustandes zu besorgen ist. Mit der Temperatur wächst aber — eine ganz allgemeine Erscheinung — die Geschwindigkeit der Einwirkung ganz enorm; bei 265° (Oelbad) zählte die Zeit, die bis zur Herstellung eines Gleichgewichtszustandes erforderlich war, nach Monaten, bei 350° (siedendes Quecksilber) nach Tagen, bei 440° (siedender Schwefel) nach Stunden. Mit zunehmendem Drucke stieg die Geschwindigkeit der Einwirkung, was übrigens mit den Seite 192 angestellten Betrachtungen im Einklange ist. Besondere Versuche bewiesen, dass der schliesslich erreichte Gleichgewichtszustand derselbe war, ob man von einem Gemisch von Wasserstoff und Joddampf oder aber der entsprechenden Menge von Jodwasserstoff mit Ueberschuss eines der Reaktionsprodukte ausgeht, den Endzustand also durch einen Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts oder in umgekehrter Richtung sich herstellen lässt.

Bezeichnen wir den Partialdruck des Jodwasserstoffs mit p, denjenigen des Wasserstoffs und des Jodes mit p_1 und p_2, so wird im Gleichgewichtszustande

$$\frac{p_1 p_2}{p^2} = K.$$

Der Gesammtdruck des Gasgemisches ist nach dem Dalton'schen Gesetz dann natürlich

$$P = p + p_1 + p_2.$$

Untersuchen wir zunächst, wie sich der Gleichgewichtszustand mit dem äusseren Drucke ändert; komprimiren wir das Reaktionsgemisch bis auf den nten Theil, so steigen auch die einzelnen Partialdrucke auf das nfache ihres Werthes; nun ist aber

$$\frac{n p_1 \, n p_2}{n^2 \, p^2} = \frac{p_1 p_2}{p^2} = K,$$

d. h. die neuen Druckwerte genügen der Gleichgewichtsformel und es findet dementsprechend keine Aenderung des Mengenverhältnisses infolge von Druckänderungen statt; der Gleichgewichtszustand ist unabhängig vom äusseren Druck. Dies Resultat wird offenbar allgemein dann sich ergeben, wenn durch die Reaktion keine Aenderung in der Molekülzahl bedingt ist.

Lemoine fand nun für die unten verzeichneten Werthe des Ge-

---

[1]) An. ch. [5] **12.** 145 (1877).

sammtdruckes P folgende Zersetzungskoeffizienten (Menge des freien dividirt durch die Menge des insgesammt vorhandenen Wasserstoffs); bei allen diesen Versuchen war der Glasballon anfänglich mit Jodwasserstoff beschickt worden.

P	x	
4,5 Atm.	0,24	
2,3 „	0,255	
1,0 „	0,27	$t = 440^0$
0,5 „	0,25	
0,2 „	0,29	

Ein Einfluss des Druckes auf den Zersetzungsgrad des Jodwasserstoffs findet also im Sinne der Theorie nicht statt; bei 270^0 betrug x 0,184, d. h. die Zersetzung geht mit fallender Temperatur zurück.

Nun ist bei obigen Versuchen offenbar im Gleichgewichtszustande der Partialdruck des Wasserstoffs und derjenige des Joddampfes je $\frac{P}{2}$ x, und der Partialdruck des Jodwasserstoffs demgemäss $P(1 - x)$; es berechnet sich also

$$K = \frac{x^2}{4(1 - x)^2} = 0{,}0375,$$

wenn wir für x den Werth 0,28 annehmen, welcher bei Berücksichtigung der unten verzeichneten Beobachtungsresultate die grösste Wahrscheinlichkeit für sich hat; die Bedeutung der für K gefundenen Zahl ist also die, dass unter vergleichbaren Umständen bei 440^0 die Jodwasserstoffmoleküle in Wasserstoff und Joddampf nur 0,0375 mal so schnell zerfallen, als Wasserstoff und Joddampf zu Jodwasserstoff zusammentreten.

Es möge nun Wasserstoff vom anfänglichen Drucke p_0' auf Joddampf einwirken und die Frage beantwortet werden, wie viel Jodwasserstoff entsteht. Sei x wieder der in Freiheit bleibende Bruchtheil des Wasserstoffs, so wird im Gleichgewicht $p_0 x$ der Partialdruck des freien Wasserstoffs und $2 p_0(1 - x)$ derjenige des gebildeten Jodwasserstoffs sein; da ferner vom Joddampf, welcher dem Drucke p_0' entspricht, die Menge $p_0(1 - x)$ in den Jodwasserstoff übergegangen ist, so beträgt der schliessliche Druck des Joddampfes $p_0' - p_0(1 - x)$. Wir erhalten also die Beziehung

$$\frac{p_0 x(p_0' - p_0[1 - x])}{4 p_0^2 (1 - x)^2} = \frac{x\left(\frac{p_0'}{p_0} - [1 - x]\right)}{4(1 - x)^2} = 0{,}0375,$$

woraus sich x zu

$$x = \frac{1}{1{,}7}\left[0{,}7 - \frac{p_0'}{p_0} + \sqrt{0{,}51 + \left(0{,}7 - \frac{p_0'}{p_0}\right)^2}\right]$$

ergibt. In der folgenden Tabelle habe ich die Messungen Lemoine's zusammengestellt und nach der Guldberg-Waage'schen Theorie berechnet.

p_0	$\frac{p_0'}{p_0}$	x beob.	x ber.
2,20 Atm.	1,000	0,240	0,280
2,33 „	0,784	0,350	0,373
2,33 „	0,527	0,547	0,534
2,31 „	0,258	0,774	0,754
1,15 „	1,000	0,255	0,280
0,37 „	1,360	0,124	0,184
0,45 „	1,000	0,260	0,280
0,41 „	0,623	0,676 (?)	0,470
0,45 „	0,580	0,614 (?)	0,497
0,46 „	0,561	0,600 (?)	0,510
0,48 „	0,526	0,563	0,535
0,48 „	0,257	0,794	0,756
0,25 „	1,000	0,250	0,280
0,10 „	1,000	0,290	0,280

In Anbetracht der Schwierigkeit der Messungen und der damit verbundenen nicht unerheblichen Versuchsfehler kann, abgesehen von einigen mit einem (?) bezeichneten Zahlen, bei denen möglicherweise die Einstellung des Gleichgewichtszustandes nicht abgewartet worden war, die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch als genügend angesehen werden.

Dissociationserscheinungen bei Gasen. Eine Klasse von Reaktionen, die wegen ihrer Einfachheit und Häufigkeit ihres Vorkommens ganz besondere Berücksichtigung verdienen, sind die sogen. Dissociationserscheinungen. Dieselben sind dadurch charakterisirt, dass in der allgemeinen Reaktionsgleichung die auf der einen Seite stehenden Stoffe sich auf ein einziges Molekül reduziren, also nach dem Schema

$$A = n_1' A_1' + n_2' A_2' + \dots$$

verlaufen; A ist die im Dissociationszustande befindliche Molekülgattung, A_1', $A_2' \dots$ sind die Dissociationsprodukte. Bedeutet p den Partialdruck jener, p_1', $p_2' \dots$ diejenigen der letzteren, so gilt nach dem Früheren für den Gleichgewichtszustand die Beziehung:

$$\frac{p_1'^{n_1'} \, p_2'^{n_2'} \dots}{p} = K,$$

wo man K als Dissociationskonstante bezeichnet.

Mit zunehmender Dissociation wächst die Molekülzahl des Systems; da man in der Bestimmung der Dampfdichte ein bequemes und genaues Mittel besitzt, um jene kennen zu lernen, so bietet die Untersuchung des Gleichgewichtszustandes hier keine Schwierigkeit. Betrachten wir der Einfachheit willen ein Gas, welches in zwei neue Moleküle sich dissociirt, die einander gleich, wie bei der Dissociation des Stickstoffdioxyds

$$N_2O_4 \rightleftarrows NO_2 + NO_2$$

oder verschieden sein können, wie bei der Dissociation des Phosphorpentachlorids in Chlor und Trichlorid

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$$

der Fall ist. Es sei δ die Dampfdichte des unzersetzten Gases, wie sie sich aus seinem Molekulargewichte berechnet; bei vollständiger Dissociation würde die Molekülzahl verdoppelt werden, die Dampfdichte also $\frac{\delta}{2}$ betragen. Die unter bestimmten Bedingungen der Temperatur und des Druckes wirklich beobachtete Dampfdichte Δ wird zwischen diesen beiden Grenzwerthen liegen.

Wir wollen nun unter Dissociationsgrad die Anzahl zersetzter Moleküle dividirt durch die Anzahl insgesammt vorhandener Moleküle der zerfallenden Verbindung verstehen und mit γ bezeichnen; dann hat in unserem Falle infolge der Dissociation eine Vermehrung der Molekülzahl des Systems im Verhältniss $1 + \gamma : 1$ stattgefunden. (Allgemein würde sie, wenn das sich dissociirende Molekül n neue Moleküle liefert, $1 + [n - 1]\gamma : 1$ betragen.) In dem gleichen Verhältniss wird nun die Dampfdichte vermindert, d. h. es ist

$$1 + \gamma = \frac{\delta}{\Delta};\ \gamma = \frac{\delta - \Delta}{\Delta}.$$

Der Gesammtdruck P des Systems, bei welchem Δ gemessen ist, setzt sich zusammen aus dem Drucke der unzersetzten Moleküle und demjenigen der Dissociationsprodukte; bezeichnen wir jenen mit p, diesen mit p′, so ist nach Dalton's Gesetz

$$P = p + p'.$$

Da nun die Anzahl der unzersetzten Moleküle zur Anzahl der dissociirten sich wie $1 - \gamma$ zu 2γ verhält, so ist

$$p = P\frac{1-\gamma}{1+\gamma} = P\left[2\frac{\Delta}{\delta} - 1\right]$$

$$p' = P\frac{2\gamma}{1+\gamma} = 2P\left[1 - \frac{\Delta}{\delta}\right].$$

Das Gesetz der Massenwirkung liefert nun die Beziehung

$$p'^2 = Kp,$$

worin K die Dissociationskonstante bedeutet, oder nach Einsetzung der soeben für die Partialdrucke erhaltenen Ausdrücke ergibt sich für die Gleichung der Dissociationsisotherme

$$\frac{4[\delta - \Delta]^2 P}{[2\Delta - \delta]\delta} = K,$$

woraus sich

$$\Delta = \delta + \frac{A}{P} - \frac{A}{P}\sqrt{1 + \frac{\delta P}{A}},$$

berechnet, wenn wir

$$A = \frac{4}{K\delta}$$

setzen. Die Dampfdichte eines im Dissociationszustande befindlichen Gases ändert sich also (bei konstanter Temperatur) mit dem Drucke; bei sehr kleinem Drucke konvergirt sie gegen die untere, bei sehr grossem gegen die obere Grenze der Dampfdichte.

Dissociation des Stickstoffdioxyds. Die Dampfdichte des Stickstoffdioxyds ist von E. und L. Natanson[1]) gemessen und nach obiger Formel berechnet worden. Wenn auch kleine Abweichungen zwischen der theoretisch geforderten und experimentell gefundenen Dampfdichte nicht fehlen, so sind im Grossen und Ganzen die Versuchsresultate doch als eine gute Bestätigung der Theorie anzusehen, wie folgende Tabelle zeigt:

$t = 49{,}7^0$.

P	Δ beob.	Δ ber.	γ
0 mm	—	1,590	1,000
26,80 „	1,663	1,665	0,930
93,75 „	1,788	1,782	0,789
182,69 „	1,894	1,901	0,690
261,37 „	1,693	1,977	0,630
497,75 „	2,144	2,143	0,493

Bei einer Temperatur von $49{,}7^0$ und einem Drucke von 497,75 mm sind also unter 1000 N_2O_4 Molekülen 493, d. h. rund die Hälfte dissociirt. Mit zunehmender Temperatur wird bei gleichem Drucke der dissociirte Bruchtheil grösser, eine bei der gasförmigen Dissociation fast ausschliesslich beobachtete Erscheinung; es wächst also K mit der Temperatur.

Dissociation des Chlorwasserstoffmethyläthers. Von Friedel[2]) ist die Dissociation des Chlorwasserstoffmethyläthers (einer sogen. „Molekularverbindung") untersucht worden. Mischt man Salzsäuregas mit dem Dampfe des Methyläthers, so findet eine Kontraktion statt, welche, wie Friedel gezeigt hat, auf die Bildung obiger Verbindung zurückzuführen ist.

$$HCl + (CH_3)_2O = (CH_3)_2O \cdot HCl.$$

Als je 100 Volumina von beiden Gasen gemischt wurden, betrug bei den Drucken P die Kontraktion x Volumina:

P	x	$\frac{P}{x}$	
552	4,6	120	
728	4,9	128	$t = 20^0$
756	6,1	124	

[1]) Wied. A. **24.** 454 (1885) und **27.** 606 (1886).
[2]) Bl. **24.** 241 (1875).

Der Partialdruck der nicht dissociirten Moleküle berechnet sich zu $P \frac{x}{200 - x}$, derjenige der dissociirten zu $P \frac{100 - x}{200 - x}$. Es ergibt sich demgemäss

$$K = \frac{(100 - x)^2 P}{(200 - x)\, x}$$

oder da x wegen seiner Kleinheit gegen 100 und 200 in erster Annäherung vernachlässigt werden kann, so folgt, dass P und x einander nahe proportional sein müssen, was obige Tabelle bestätigt. Bei einem fast völlig dissociirten Gase ist also der nicht dissociirte Antheil dem äusseren Drucke proportional.

Einfluss indifferenter Gase. Die Erfahrung hat in einer grossen Anzahl Fälle gelehrt, dass der Dissociationszustand eines Gases sich nicht ändert, wenn man bei konstant gehaltenem Volum eine andere indifferente (d. h. chemisch nicht einwirkende) Luftart hinzufügt. Auch dieses ist im besten Einklang mit der Gleichung der Dissociationsisotherme, wenn man bedenkt, dass die Gegenwart einer fremden Luftart nach dem Dalton'schen Gesetze die Partialdrucke der reagirenden Bestandtheile nicht beeinflusst. Es ist dies übrigens ein Satz von ausserordentlicher Wichtigkeit, welcher im hohen Maasse die Uebersicht erleichtert.

Einfluss eines Ueberschusses der Dissociationsprodukte. Wohl aber lässt die Theorie einen Einfluss der Hinzufügung eines der Dissociationsprodukte voraussehen. In der That, bringen wir z. B. in einen Raum, in dem sich ein bei der Dissociation zwei verschiedenartige Moleküle lieferndes Gas mit seinen Dissociationsprodukten ins Gleichgewicht gesetzt hat, also zwischen dem Partialdruck der nicht dissociirten Moleküle p und demjenigen der beiden Dissociationsprodukte, welcher für beide p' betragen möge, die Beziehung besteht

$$p'^2 = Kp,$$

eines der beiden Zersetzungsprodukte im Ueberschuss bis zum Drucke p_0 hinzu, so möge die Zunahme, die p erfährt, π betragen; dann sinkt der Partialdruck des andern der beiden Zersetzungsprodukte auf $(p' - \pi)$ und derjenige des ersteren wird $p_0 + p' - \pi$ betragen. Zur Berechnung von π ergibt sich aus dem Gesetze der Massenwirkung die Gleichung

$$(p' - \pi)(p_0 + p' - \pi) = K(p + \pi)$$

und bei Vergleich mit obenstehender Formel findet man, dass π stets einen positiven Wert besitzen muss. Beimengung eines der Zersetzungsprodukte bei konstant erhaltenem Volumen drängt also den Dissociationszustand zurück. Es ist dieses eine ausserordentlich wichtige Erscheinung; wir werden von dieser Regel noch wiederholt Anwendung zu machen haben.

Auch diese Folgerung verifizirt das Experiment. Als Friedel eines der Zersetzungsprodukte des Salzsäuremethyläthers im Ueberschuss hinzufügte, nahm die Menge des letzteren zu. Die Dissociation des Phosphorpentachlorids geht zurück, wenn Phosphortrichlorid im

Ueberschuss zugegen ist (Würtz). Wir werden später mehrfach quantitative Bestätigungen des Satzes kennen lernen.

Häufigkeit der Dissociationserscheinungen. Die Dissociationserscheinungen sind übrigens viel häufiger, als man anfänglich annahm, und es ist kaum einem Zweifel unterworfen, dass man unter geeigneten Bedingungen der Temperatur und des Druckes nicht nur alle chemischen Verbindungen, sondern auch die mehratomigen Moleküle der Elemente in einen Zustand mehr oder weniger weitgehenden Zerfalls bringen kann. So spaltet sich das zweiatomige Jodmolekül bei hoher Temperatur und geringem Druck in die beiden Atome, und dasselbe wird zweifellos auch bei den andern zweiatomigen Gasen, wie Sauerstoff, Stickstoff etc., der Fall sein, wenn auch hier bei 1700° und Atmosphärendruck ein derartiger Zerfall noch nicht zu konstatiren war[1]).

Eigenthümlich verhält sich der Schwefel, dessen Dampfdichte unter Atmosphärendruck von Biltz[2]) neuerdings bei einer Anzahl von Temperaturen (von 468—606°) untersucht worden ist; sie nahm mit der Temperatur stark ab und lieferte erst bei hoher Temperatur auf die Formel S_2 stimmende Werte. Den Rechnungen Riecke's[3]) zufolge lässt sich dies Verhalten dahin erklären, dass bei der Verdampfung des Schwefels zunächst Moleküle der Grösse S_8 entstehen, die aber theilweise im Sinne der Gleichung

$$S_8 \rightleftarrows S_6 + S_2$$

sich dissociiren, und dass gleichzeitig die S_6-Moleküle im Sinne der Gleichung

$$S_6 \rightleftarrows 3\,S_2$$

weiterhin sich spalten; im allgemeinen besteht der Schwefeldampf aus drei Molekülgattungen, S_8, S_6, S_2, von denen die letzte auf Kosten der beiden ersteren mit abnehmendem Druck oder zunehmender Temperatur immer mehr anwächst. Die Gleichung der Dissociationsisothermen des Schwefeldampfs ist dann also durch die Formeln

$$K_1 p_1 = p_2 p_3 \quad \text{und} \quad K_2 p_2 = p_3{}^3$$

gegeben, wenn p_1, p_2, p_3 die Partialdrucke der drei Molekülgattungen und K_1 und K_2 die Dissociationskonstanten der beiden Reaktionen bedeuten. Der Schwefel bildet also ein Beispiel für „stufenweise Dissociation“.

Zerfall der Kohlensäure. Als weiteres Beispiel einer im gasförmigen Zustande verlaufenden Reaktion behandeln wir den Zerfall der Kohlensäure, welcher von hervorragendem praktischen Interesse ist und im Sinne der Gleichung

$$2\,CO_2 = O_2 + 2\,CO$$

vor sich geht, also keine Dissociation im engeren Sinne darstellt, weil, um den Zerfall zu ermöglichen, zwei Moleküle der zerfallenden Verbindung zusammentreten müssen. Bezeichnen p_1, p_2, p_3 die Partial-

---

[1]) C. Langer u. V. Meyer, Pyrochem. Unters. Braunschw. 1885.
[2]) O. **2.** 920 (1888).
[3]) O. **6.** 430 (1890).

drucke der obigen drei Molekülgattungen, so haben wir als direkte Folgerung des Massenwirkungsgesetzes die Beziehung

$$Kp_1^2 = p_2 p_3^2$$

und wir können, wenn wir bei einer bestimmten Temperatur den Grad des Zerfalls für einen Druck, etwa durch eine Dampfdichtebestimmung, ermittelt haben, ihn aus obiger Formel für alle Druckwerthe berechnen. Von Deville ist nun konstatirt worden, dass unter Atmosphärendruck bei 3000° etwa 40% der Kohlensäure gespalten sind; mit Hülfe dieser Angabe berechnen wir aus obiger Gleichung, dass bei dieser Temperatur unter 0,001 Atmosphären 94% und unter 100 Atmosphären 10% zerfallen sind.

Wie wir nun aus der Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf chemische Gleichgewichtszustände ersehen werden, steht die Aenderung der Gleichgewichtskonstanten K in inniger Beziehung zur Wärmeentwickelung bei der Reaktion, so dass eine Grösse aus der andern berechenbar ist. Die Wärmeentwickelung bei der Verbrennung von Kohlenoxyd ist nun bei Zimmertemperatur direkt gemessen worden, und man kann aus dem Unterschiede der spezifischen Wärmen der reagirenden Gase jene Grösse für alle andern Temperaturen berechnen. Somit bietet es keine Schwierigkeiten, den Grad des Zerfalls der Kohlensäure für alle möglichen Bedingungen des Druckes und der Temperatur zu ermitteln.

Unter 100 Molekülen Kohlensäure sind hiernach zerfallen:

Temp.	Druck = 0,001	0,01	0,1	1	10	100 Atm.
1000	0,7	0,3	0,13	0,06	0,03	0,015
1500	7	3,5	1,7	0,8	0,4	0,2
2000	40	12,5	8	4	3	3,5
2500	81	60	40	19	9	4,0
3000	94	80	60	40	21	10
3500	96	85	70	53	32	15
4000	97	90	80	63	45	25

Diese Tabelle ist von Le Chatelier[1]) berechnet worden; es lassen sich aus den Zahlen einige vom praktischen Standpunkte bemerkenswerthe Schlüsse ziehen.

1. Schmelzöfen. Die Temperatur erreicht hier nur 2000° und der Partialdruck der Kohlensäure beträgt etwa 0,2 Atmosphären; letztere ist somit nur zu etwa 5% gespalten, wodurch die Leistungsfähigkeit des Ofens zwar nicht unmerkbar, aber doch immerhin nur unbedeutend herabgesetzt wird.

2. Leuchtflammen. Die glänzende Zone, in welcher die Verbrennung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs erfolgt, scheint bei den gewöhnlichen Flammen eine Temperatur von nahe 2000° und eine noch höhere bei den Regenerativbrennern zu besitzen. Der Partialdruck andererseits sinkt wegen der grossen Menge Wasserstoff in den gewöhn-

---

1) O. **2.** 782 (1888).

lichen Beleuchtungsstoffen unter 0,1 Atmosphären. Der Grad des Zerfalles kann somit 10% übersteigen, und die Flammentemperatur sinkt um ebensoviel. Die Leuchtkraft aber, die viel schneller als der Temperatur proportional ansteigt, wird noch viel stärker heruntergedrückt.

3. Explosivstoffe. Ihre Verbrennungstemperatur übersteigt nur selten 2500° und erreicht nie 3000°. Da ferner der Druck der Kohlensäure nach Tausenden von Atmosphären zählt, so ist hier die Dissociation ohne jeden Einfluss.

Gleichgewicht in homogenen flüssigen Systemen. Die Esterbildung. Die Abhängigkeit des Gleichgewichtszustandes vom Massenverhältniss der reagirenden Substanzen ist die gleiche wie bei den Gasen; nur hat man hier nicht mit dem Partialdrucke, sondern mit der Konzentration der reagirenden Stoffe zu rechnen, worunter wir stets die im Liter enthaltene Anzahl von g-Molekülen verstehen wollen. Die Zahl der untersuchten speziellen Fälle ist hier eine viel grössere, was theilweise auf Rechnung des Umstandes zu setzen ist, dass die Untersuchung eines chemischen Gleichgewichtszustandes aus mancherlei Gründen bei einem flüssigen Systeme dem Experimentator geringere Schwierigkeiten bietet, als bei einem gasförmigen, was aber besonders aus der grossen Wichtigkeit sich erklärt, welche gerade die in flüssigen Systemen vor sich gehenden Umsetzungen für den Haushalt der Natur sowohl wie für das Laboratorium besitzen.

Wir beginnen mit der Esterbildung, einer Reaktion, auf die oben schon kurz hingewiesen wurde und deren eingehendes Studium, welches man Berthelot und Péan de St. Gilles[1]) verdankt, in hohem Grade aufklärend für den Begriff des chemischen Gleichgewichtszustandes gewirkt hat. Bringt man eine beliebige organische Säure (z. B. Essigsäure) mit einem beliebigen Alkohol (z. B. Aethylalkohol) zusammen, so bildet sich Wasser und der betreffende Ester, welcher durch Kombination des positiven Bestandtheils des Alkohols und des negativen der Säure entsteht.

$$\underset{\text{Essigsäure}}{CH_3COOH} + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5OH} = \underset{\text{Aethylacetat.}}{CH_3COO\text{-}C_2H_5} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Diese Reaktion, welche mit der Neutralisation einer Säure durch eine Basis vergleichbar ist, geht bei gewöhnlicher Temperatur äusserst träge und langsam vor sich; es vergehen viele Tage, ehe der Gleichgewichtszustand sich annähernd eingestellt hat und die Reaktion zum Stillstande gelangt. Erhitzt man das flüssige System bei 100° im geschlossenen Glasrohre, so stellt sich der Gleichgewichtszustand bereits nach einigen Stunden her. Die Reaktion geht nie vollständig, d. h. bis zum völligen Aufbrauch einer der reagirenden Bestandtheile, vor sich, sondern von den vier reagirenden Stoffen ist im Gleichgewichtszustande jeder zugegen. Wie weit die Reaktion in jedem Augenblick vor sich gegangen ist, lässt sich leicht durch Titration der noch vorhandenen, bezw. gebildeten Essigsäure ermitteln, weil während Ausführung dieser Operation wegen der Trägheit der Reaktion keine merkliche Verschiebung des augenblicklichen Zustandes zu befürchten ist.

---

[1]) A. ch. **65** u. **66** (1862); **68** (1863).

Lässt man äquivalente Mengen auf einander einwirken, bringt man also entweder 1 g-Mol. Essigsäure (60 g) und 1 g-Mol. Alkohol (46 g) oder 1 g-Mol. Aethylacetat (88 g) und 1 g-Mol. Wasser (18 g) zusammen, so bildet sich nach hinreichend langer Zeit in beiden Fällen ein homogenes System von der identischen Zusammensetzung

$$\frac{1}{3} \text{ Mol. Essigsäure} + \frac{1}{3} \text{ Mol. Alkohol} + \frac{2}{3} \text{ Mol. Wasser} + \frac{2}{3} \text{ Mol. Ester}$$

und dieses Mengenverhältniss blieb konstant, auch als man 17 Jahre wartete. Uebrigens ändert sich dasselbe auch nur äusserst wenig mit der Temperatur, wovon der Grund im Kapitel „Thermochemie“ mitgetheilt werden wird.

Bezeichnet v das Volum obigen Reaktionsgemisches und seien 1 g-Mol. Essigsäure mit m g-Mol. Alkohol und n g-Mol. Wasser (oder Ester, was für die Form der Gleichung unwesentlich ist) zusammengemischt, so muss im Gleichgewichtszustande, wenn x die umgesetzte Anzahl g-Mol. von Alkohol (und natürlich auch von Essigsäure) bedeutet, die Beziehung bestehen

$$\frac{k(1-x)(m-x)}{v^2} = k' \frac{(n+x)x}{v^2};$$

darin entspricht k der Geschwindigkeit, mit welcher sich der Alkohol und die Säure, und k′ derjenigen, mit welcher sich der Ester und das Wasser mit einander verbinden. Der beiden Seiten der Gleichung gemeinsame Nenner kann fortgelassen werden.

In obigem speziellen Falle war $m = 1$, $n = o$ und $x = \frac{2}{3}$; es wird also

$$\frac{k}{9} = \frac{4k'}{9}$$

oder die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{k}{k'} = 4.$$

Führt man diesen Werth in die allgemeine Gleichung ein und löst nach x auf, so erhält man für die gebildete Estermenge

$$x = \frac{1}{6}\left(4(m+1) + n - \sqrt{16(m^2+m+1) + 8n(m+1) + n^2}\right).$$

Für $n = o$ vereinfacht sich

$$x = \frac{2}{3}\left(m + 1 - \sqrt{m^2 - m + 1}\right).$$

Die Gleichungen bestätigen sich befriedigend an der Erfahrung, wie Guldberg und Waage zuerst, später van t'Hoff[1]) eingehender nachwiesen. Als Berthelot und Péan de St. Gilles z. B. auf 1 Mol. Säure die nachstehenden m Mol. Alkohol einwirken liessen, fanden sie die gebildeten Estermengen x:

---

[1]) B. **10.** 669 (1877).

m	x beob.	x ber.
0,05	0,05	0,049
0,18	0,171	0,171
0,33	0,293	0,311
0,50	0,414	0,423
[1,00	0,667	0,667]
2,00	0,858	0,845
8,00	0,966	0,945

Eben so günstige Zahlen liefert die Berechnung auch bei beliebigem Zusatze von Wasser oder Ester. Dass sich die scheinbar so komplizirten Verhältnisse, auf welche Berthelot und Péan de St. Gilles bei ihren Experimentaluntersuchungen stiessen, in so einfache Formeln kleiden lassen, bedeutet einen grossen und unzweifelhaften Erfolg des Gesetzes der Massenwirkung.

Man übersieht ferner, dass bei Einwirkung von viel Essigsäure auf wenig Alkohol (oder umgekehrt) fast aller Alkohol esterifizirt wird, und umgekehrt zersetzt sich bei Einwirkung von viel Wasser auf wenig Ester der letztere fast vollständig. Je nach dem Mengenverhältniss kann man also die Reaktion im einen oder andern Sinne beliebig weit fortschreiten lassen.

Die Gleichgewichtskonstante K, im obigen Falle gleich 4,00, ändert sich mit der Natur des Alkohols und der Säure, worüber Menschutkin[1]) eingehende Versuche angestellt hat.

Acetamidbildung. Nicht immer geht die Reaktion so glatt von statten, wie bei der Esterbildung; häufig treten ausserdem noch Nebenreaktionen auf, welche die Einfachheit trüben. Es hat aber keine Schwierigkeit, wenn man ihre Natur erkannt hat, auch für diese die entsprechenden Formeln aufzustellen und sie durch Einführung entsprechender Gleichgewichtskonstanten in Rechnung zu setzen. So lässt sich der Gleichgewichtszustand zwischen Ammoniak, Aethylacetat, Acetamid und Aethylalkohol, welche Substanzen im Sinne der Gleichung

$$NH_3 + C_2H_3O_2C_2H_5 = N(H_2)CH_3CO + C_2H_5OH$$

auf einander einwirken, nicht (oder häufig nur annähernd) durch die gleichen Formeln wiedergeben, wie bei der Esterbildung, obwohl die Form der Reaktionsgleichung in beiden Fällen die gleiche ist. Es rührt dies aber, wie Bonz[2]) fand, daher, dass die Stoffe noch in anderer Weise auf einander reagiren, insbesondere dass die linksstehenden Substanzen essigsaures Aethylamin bilden, welches sich leicht in Aethylacetamid und Wasser spaltet, wodurch natürlich die Einfachheit der Verhältnisse verloren geht. Der Fortschritt obiger Reaktion lässt sich durch Titration auf Ammoniak bequem verfolgen; bei gewöhnlicher Temperatur geht sie fast vollständig im Sinne von links nach rechts vor sich, bei 210° bleiben bei molekularem Verhältniss 17,5%

---

[1]) Menschutkin, A. **195.** 334 (1879) u. **197.** 193 (1879).
[2]) O. **2.** 865 (1886).

des Esters und Ammoniaks in Freiheit $\left[\text{somit } \frac{k'}{k} = 0{,}045\right]$ und bei 250° verschiebt sich der Gleichgewichtszustand noch mehr im Sinne der Reaktionsgleichung von rechts nach links $\left[\frac{k'}{k} = 0{,}18.\right]$

Gleichgewicht in Lösungen. Wenn von den zu einem homogenen flüssigen Gemische vereinigten Stoffen einer im grossen Ueberschuss vorhanden ist, so haben wir eine Lösung vor uns; die ganz ausserordentliche Wichtigkeit, welche besonders die in wässeriger Lösung verlaufenden Reaktionen sowohl in der Natur, speziell im pflanzlichen und thierischen Organismus, wie bei den analytischen Operationen des Chemikers spielen, rechtfertigt eine gesonderte und eingehende Besprechung des Gleichgewichtszustandes, welcher sich zwischen reaktionsfähigen und in Lösung befindlichen Stoffen herstellt.

Wir wollen zunächst solche Fälle betrachten, bei denen das Lösungsmittel sich indifferent verhält, d. h. bei denen unter den reagirenden Molekülgattungen nicht diejenigen sich befinden, welche im grossen Ueberschuss vorhanden sind, d. h. das Lösungsmittel bilden. Es wird sich übrigens später zeigen, dass eine eventuelle Betheiligung des Lösungsmittels an der Reaktion für die Form der Gleichgewichtsbedingungen unwesentlich ist.

Es bot anfänglich grosse Schwierigkeiten, einen Einblick in den Gleichgewichtszustand zu erhalten, wie er sich in Lösungen herstellt. Die Methode, welche man bei der Untersuchung über die Einwirkung von Jod auf Wasserstoff, von Essigsäure auf Alkohol etc., anwenden konnte und die auf der direkten analytischen Bestimmung einer der an der Reaktion sich betheiligenden Molekülgattungen beruhte, versagt hier gewöhnlich, weil der Gleichgewichtszustand nach Entfernung einer der reagirenden Molekülgattungen sich zu schnell verschiebt. Wollte man etwa bei der in wässeriger Lösung sich abspielenden Reaktion

$$K_2CO_3 + 2\,CH_3COOH = 2\,(CH_3COOK) + CO_2 + H_2O$$

den Gleichgewichtszustand, welcher sich zwischen den reagirenden Stoffen herstellt, in der Weise ermitteln, dass man die frei gewordene Kohlensäure durch einen Luftstrom zu entfernen und so analytisch zu bestimmen suchte, so würde man durchaus falsche Resultate erhalten, weil während dieser Manipulation sich sofort der Gleichgewichtszustand im Sinne der Gleichung von links nach rechts verschieben würde.

Man war also fast ausschliesslich auf physikalische Bestimmungsmethoden angewiesen, die man ähnlich, wie die Dampfdichtebestimmung bei gasförmigen Systemen, vornehmen kann, ohne die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zu ändern; allein in den Besitz einer Methode von so allgemeiner Anwendbarkeit für Lösungen, wie eben die Dampfdichtebestimmung bei Gasgemischen, ist man erst seit Kurzem gelangt. Man musste sich früher damit behelfen, im gegebenen Falle aus gewissen physikalischen Eigenschaften der Lösung, wie optisches Drehungsvermögen, Wärmeentwickelung bei ihrer Herstellung, spezifisches Gewicht, Lichtbrechung, Lichtabsorption und Farbe u. dgl., auf die Zusammensetzung des Systems zu schliessen, nachdem man durch Vorversuche über die Abhängigkeit der betreffenden Eigenschaft von

der Zusammensetzung des Systems, so gut als es eben ging, sich orientirt hatte.

Vertheilung von Salzsäure zwischen Alkaloiden. Als ein Beispiel einer derartigen, mit grossem experimentellen Geschick und bedeutender theoretischer Ausbeute durchgeführten Untersuchung wollen wir die Resultate einer von J. H. Jellett[1]) über die Vertheilung von Salzsäure zwischen Alkaloiden in alkoholischer Lösung mitgetheilten Arbeit besprechen. Wie es scheint, ist der Autor gelegentlich dieser Untersuchung, wenn auch zeitlich später als Guldberg und Waage, so doch selbstständig zu einer richtigen Formulirung und Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung gelangt.

Die Frage, welche der Autor zu lösen suchte, war folgende. Die Alkaloide, wie Chinin und Brucin, addiren in alkoholischer Lösung ein Molekül Salzsäure. Wie vertheilt sich diese nun aber, wenn in der Lösung beide Alkaloide zugegen sind, die vorhandene Salzsäure aber nicht ausreicht, um die Gesammtmenge von Alkaloid zu sättigen? Die physikalische Eigenschaft, welche zur Aufklärung über den Molekularzustand der reagirenden Stoffe im Gleichgewichte herangezogen wurde, war das optische Drehungsvermögen der Lösungen dieser Substanzen. Dasselbe beträgt für in Alkohol gelöstes Chinin 2,97, für Codein 2,63; durch Addition der äquimolekularen Menge Salzsäure steigt es auf das 1,344- bezw. auf das 1,909fache. Da diese Stoffe ausserdem in gemeinschaftlicher Lösung ihr Drehungsvermögen gegenseitig nicht beeinflussen, ausser wenn sie gleichzeitig chemisch auf einander wirken, so kann man aus dem Drehungsvermögen der Lösung offenbar einen Schluss auf die gegenseitige Einwirkung der gelösten Stoffe ziehen. Mögen in einem bestimmten Volum v der Lösung zu a_1 Molekülen Chinin (Ch.) und a_2 Molekülen Codein (Cod) n Moleküle HCl gefügt werden. Wenn sich dann x Moleküle salzsaures Chinin (ChHCl) und demgemäss n—x Moleküle salzsaures Codein (CodHCl) bilden, so wird die beobachtete Drehung α der Polarisationsebene des Lichtes

$$\alpha = (a_1 - x) D_{Ch} + (a_2 - [n - x]) D_{Cod} + x D_{ChHCl} + (n - x) D_{CodHCl}$$

betragen. Die Grössen D bedeuten in dieser Formel die molekularen Drehungsvermögen der als Index beigesetzten Verbindung. Mittelst obiger Gleichung lässt sich x in lauter der Messung direkt zugänglichen Grössen ausdrücken.

Die Beobachtungen ergaben:

a_1	a_2	n	x	$\frac{(a_2 - [n - x])\,x}{(a_1 - x)\,(n - x)}$
100	104	70,7	42,7	1,91
100	104	91,9	55	2,08
100	104	112,4	66	2,10
100	104	103,3	73	2,02
			Mittel . .	2,03

[1]) Transactions of the Irish Acad. **25.** 371 (1875).

Der Reaktionsgleichung

$$Ch + CodHCl \rightleftarrows ChHCl + Cod$$

entspricht die Gleichgewichtsformel

$$K = \frac{(a_2 - [n - x])\, x}{(a_1 - x)\,(n - x)},$$

indem die aktiven Massen der vier in der Reaktionsformel vorkommenden Molekülgattungen $\frac{a_1 - x}{v}$, $\frac{n - x}{v}$, $\frac{x}{v}$, $\frac{a_2(n - x)}{v}$ betragen. Das Volum der Lösung v fällt heraus, d. h. der Gleichgewichtszustand ändert sich nicht, wenn man durch Hinzufügen des Lösungsmittels (Alkohol) das Volumen vergrössert. Thatsächlich ergab sich bei allen obigen Gemischen der beobachtete Drehungswinkel der Konzentration proportional, was nur der Fall sein kann, wenn bei der Verdünnung der Gleichgewichtszustand ungeändert bleibt.

Der Gleichgewichtskoeffizient K ist in der letzten Kolumne berechnet und ergibt sich, so gut als es die nicht unbeträchtlichen Beobachtungsfehler gestatten, konstant. In gleicher Weise wurde die Vertheilung von Salzsäure zwischen Codein und Brucin (Drehungsvermögen = 1,66, welches durch Neutralisation mittelst HCl auf das 1,291-fache stieg) und zwischen Brucin und Chinin untersucht. Es ergaben sich so für die verschiedenen Reaktionen folgende Gleichgewichtskonstanten:

Reaktion	K
Ch + CodHCl = ChHCl + Cod . . .	2,03
Cod + BrHCl = CodHCl + Br . . .	1,58
Br + ChHCl = BrHCl + Ch . . .	0,32.

Aus der Theorie können wir noch eine eigenthümliche Relation ableiten, welche zwischen den drei Gleichgewichtskonstanten bestehen muss, und gleichzeitig zu einem tieferen Einblick in den Mechanismus obiger und verwandter Reaktionen führt. Die Salzsäure wird von den Alkaloiden zwar sehr nahe, aber nicht absolut vollständig gebunden werden, vielmehr wird eine wenn auch nur geringfügige Menge in Freiheit bleiben. Dies ist damit identisch, dass die salzsauren Alkaloide wenigstens spurenweise in freies Alkaloid und Salzsäure dissociirt sind. Bedeute nun K_1 die Dissociationskonstante des salzsauren Chinins und K_2 diejenige des salzsauren Codeins, und sei die (sehr kleine) Menge ε Salzsäure in Freiheit geblieben, so muss nach den für die Gase ermittelten Dissociationsgesetzen, welche nach dem Gesetze der Massenwirkung natürlich auch für in Lösung befindliche Stoffe Gültigkeit besitzen,

$$(a_1 - x)\, K_1 = \varepsilon\, x$$
$$\text{und } (a_2 - [n - x])\, K_2 = \varepsilon\, (n - x)$$

sein. Durch Division erhalten wir

$$\frac{(a_2 - [n - x])\, x}{(a_1 - x)\,(n - x)} = K = \frac{K_1}{K_2},$$

d. h. die Gleichgewichtskonstante ist gleich dem Verhältniss der Dissociationskonstanten der beiden Verbindungen, zwi-

schen denen die Salzsäure sich vertheilt. Es ist also das salzsaure Chinin unter der gleichen Bedingung 2,03mal so stark dissociirt wie das salzsaure Codein. Dieselbe Beziehung gilt nun auch für die beiden andern Reaktionen; bezeichnen wir die Dissociationskonstante des salzsauren Brucins mit K_3, so ergibt sich das Produkt der drei Gleichgewichtskonstanten zu

$$\frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{K_2}{K_3} \cdot \frac{K_3}{K_1} = 1.$$

Thatsächlich finden wir

$$2{,}03 \times 1{,}58 \times 0{,}32 = 1{,}026.$$

Zu diesem Resultate gelangte bereits Jellett auf einem etwas verschiedenen Wege.

Es liegt nun nahe, die Beantwortung der Frage, wie sich eine Säure zwischen zwei Basen oder eine Basis zwischen zwei Säuren in wässeriger Lösung vertheilt, auf einem ähnlichen Wege zu erstreben, nämlich durch Untersuchung einer geeigneten physikalischen Eigenschaft der Lösungen. Thatsächlich ist er auch von Thomsen, der sich der bei Herstellung der Lösungen entwickelten Wärme, und von Ostwald, der sich ihres spezifischen Gewichtes bediente, eingeschlagen worden. Allein es stellte sich bald heraus, dass hier die Verhältnisse anders und zum Theil komplizirter liegen, und heute, nachdem unsere Anschauungen über den Molekularzustand der Elektrolyte in wässeriger Lösung gänzlich veränderte geworden sind, muss in der That den von diesen beiden Autoren erhaltenen Zahlen eine andere Bedeutung zugeschrieben werden, als sie im Sinne der älteren Anschauungen zu besitzen schienen. Es wird sich ergeben, dass ebenso wie nach der soeben angestellten Betrachtung die Dissociationskoeffizienten der entstandenen Verbindungen für den Gleichgewichtszustand maassgebend sind, so auch die Reaktionen zwischen Elektrolyten aus den Koeffizienten der elektrolytischen Dissociation der gebildeten Stoffe sich vorhersehen lassen.

Dissociation in Lösungen. Zur Untersuchung des Gleichgewichtszustandes, wenn es sich um eine Reaktion handelt, die mit einer Veränderung der Molekülzahl verknüpft ist, wie z. B. um eine Dissociation, kann man sich ganz allgemein einer Methode bedienen, die dasselbe leistet, wie die Bestimmung der Dampfdichte eines gasförmigen Systems. Die Gefrierpunkts-, Dampfdruck- und Löslichkeitserniedrigungen, welche ein Lösungsmittel durch Zusatz gelöster Substanzen erfährt, sind ja direkt der Molekülzahl der gelösten Substanz proportional, wie die neuere Theorie der Lösungen ergeben hat (vergl. S. 92 ff.), und man kann also durch Bestimmung einer dieser Grössen ganz allgemein sich über den Gleichgewichtszustand bei Reaktionen unterrichten, deren Fortgang mit einer Veränderung der Molekülzahl verbunden ist. Diese Methode hat nun in der That uns bereits ziemlich ausgedehnte Kenntnisse über die Dissociationserscheinungen in Lösungen verschafft.

Es möge ein Molekül in n neue (kleinere) Molekülgattungen zerfallen, die einfach aus Atomen bestehen, unter einander gleichartig oder verschieden sein können. Bedeutet dann t_0 die Gefrierpunktserniedrigung

(oder Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung etc.), wie sie sich aus dem Molekulargehalte der betreffenden Lösung unter der Annahme berechnen würde, dass die gelöste Substanz gar nicht dissociirt sei, und bedeutet demgemäss nt_0 die Gefrierpunktserniedrigung, welche einer völligen Dissociation entsprechen würde, so muss die thatsächlich beobachtete t zwischen diesen Grenzwerthen liegen. Dem gesuchten Dissociationsgrad γ entspricht eine Zunahme der Molekülzahl im Verhältniss $1 : 1 + (n - 1)\gamma$; es muss also

$$1 + (n - 1)\gamma = \frac{t}{t_0}$$

sein, und es folgt hieraus

$$\gamma = \frac{t - t_0}{(n - 1)\, t_0}.$$

Die zahlreichen Experimentaluntersuchungen, welche wir neben Raoult in erster Linie Beckmann[1]) und Eykman[2]) verdanken, haben nun zu dem Resultate geführt, dass der Fall, wo eine Substanz nicht aus einheitlichen Molekülen besteht, sondern im Dissociationszustande sich befindet, bei Lösungen ein sehr häufiger ist. So bilden die organischen Säuren in Benzollösung Doppelmoleküle, ähnlich wie im Gaszustande, die bei weiterer Verdünnung des Lösungsmittels sich spalten. Chloralhydrat zerfällt in Eisessig gelöst (wie im Gaszustande) theilweise in Chloral und Wasser, wie aus folgenden Zahlen zu schliessen ist:

m	t	γ
0,266	0,095	0,52
1,179	0,385	0,38
2,447	0,755	0,31
4,900	1,450	0,25

m bedeuten die Anzahl g gelösten Chloralhydrats auf 100 g Eisessig; die Gefrierpunktserniedrigung t_0, welche man bei normalem Verhalten des Chloralhydrates finden würde, berechnet sich nach dem Früheren (S. 91) aus der Formel

$$t_0 = 39 \frac{m}{165,5},$$

worin 39 die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Eisessigs und 165,5 das Molekulargewicht des nichtdissociirten Chloralhydrats darstellt. In der dritten Kolumne obiger Tabelle befindet sich der Dissociationsgrad, wie er sich aus der Formel

$$\gamma = \frac{t - t_0}{t_0}$$

berechnet; man sieht, dass derselbe mit zunehmender Konzentration

[1]) O. **2.** 715 (1888) u. **6.** 437 (1890).
[2]) O. **4.** 497 (1889).

kleiner wird, wie sich auch aus der Gleichung der Dissociationsisotherme unmittelbar ergibt.

Einfluss des Lösungsmittels. Es hat sich nun die im höchsten Maasse zu beachtende Erscheinung herausgestellt, dass auf den Molekularzustand gelöster Stoffe die Natur des Lösungsmittels vom allergrössten Einflusse ist. So besitzen die organischen Säuren, welche in Benzollösung bei nicht allzu geringen Konzentrationen Doppelmoleküle bilden, in Aether, Aethylacetat, Eisessig und dergl. normale Molekulargrösse; in wässeriger Lösung wiederum sind sie mehr oder weniger stark elektrolytisch dissociirt, und ähnlich in anderen Fällen. Es hat sich nun, soweit man aus dem bisherigen, zur Entscheidung dieser Frage allerdings bei weitem noch nicht ausreichenden Materiale schliessen kann, im Grossen und Ganzen ergeben, dass man die verschiedenen Lösungsmittel bezüglich ihrer „dissociirenden Kraft" (Beckmann) in eine Reihe ordnen kann. Obenan steht das Wasser, welches die Fähigkeit besitzt, viele gelöste Substanzen in ihre Ionen zu zerspalten, andere wenigstens bis zu der normalen Molekulargrösse aufzulösen. Die erstere Eigenschaft besitzen Lösungsmittel, wie die Alkohole, Phenole, Ester und Aether sowie das Aceton jedenfalls nur in äusserst geringem Maasse; hingegen kommt den in ihnen gelösten Stoffen bei nicht zu hohen Konzentrationen das normale Molekulargewicht zu. In Anethol, Azobenzol, Paratoluidin, welche den Uebergang von der vorstehenden zu der folgenden Gruppe bilden, und noch mehr in den Kohlenwasserstoffen (Benzol, Naphthalin, Diphenylmethan, Diphenyl), Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aethylenbromid und dergl. besitzen viele gelöste Substanzen, wie die organischen Säuren, Oxime, Phenole, eine mehr oder weniger stark ausgesprochene Neigung zur Bildung grösserer Molekülkomplexe, besonders von Doppelmolekülen. Beckmann macht darauf aufmerksam, dass ausser Aceton die nach dem Typus des Wassers zusammengesetzten Lösungsmittel es sind, welche durch grosse dissociirende Kraft sich auszeichnen.

Sehr auffallend ist ferner die Thatsache, dass häufig Stoffe in Lösung stärker dissociirt sind, als wenn sie im Vakuum (oder einer indifferenten Luftart) unter den gleichen Bedingungen der Temperatur und der räumlichen Konzentration vergast sind. So ist Essigsäure in Wasser von normaler Molekulargrösse unter Bedingungen, unter welchen sie als Gas fast ausschliesslich aus Doppelmolekülen besteht. Viele Lösungsmittel besitzen also eine grössere dissociirende Kraft als das Vakuum, und hieraus ergibt sich das praktische Resultat, dass die nach den Raoult'schen Methoden ausgeführten Messungen häufig sicherer zur Kenntniss des normalen Molekulargewichts (wenn man unter diesem das kleinste versteht, welches der betreffende Stoff ohne völlige Auflösung des Molekülverbandes annehmen kann) führen als eine Gasdichtebestimmung.

Dissociationsisotherme gelöster Stoffe. Die Abhängigkeit des Dissociationszustandes von der Konzentration wird, wenn der Zerfall einer Molekülgattung A nach dem Schema

$$A = n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots$$

vor sich geht, durch die Formel

$$cK = c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots$$

gegeben, worin c die Konzentration des nicht dissociirten Antheils, $c_1, c_2 \ldots$ diejenige der entstandenen Dissociationsprodukte, und K wie immer die Dissociationskonstante bedeutet. Oben entsprach $m(1 - \gamma)$ dem nicht dissociirten, $m\gamma$ dem dissociirten Antheile; n_1 und n_2 war je gleich 1, $n_3 \ldots$ je gleich Null, es ergibt sich also aus der Gleichung

$$m(1 - \gamma)K = m^2 \gamma^2 \text{ oder } K = \frac{m\gamma^2}{1 - \gamma}$$

$$\gamma = \frac{K}{2m}\left(\sqrt{1 + \frac{4m}{K}} - 1\right)$$

die Abhängigkeit des Zersetzungsgrades von der Konzentration. Zur Prüfung dieser Formel ist die Bestimmung von γ aus den Gefrierpunktserniedrigungen zu ungenau; allein sie hat sich auf anderem Wege durch die Erfahrung gut bestätigen lassen.

Elektrolytische Dissociation. Die osmotischen Methoden können natürlich auch zur Ermittelung des Grades der elektrolytischen Dissociation dienen, wie ja auch die anfänglich so abnorm scheinenden Werthe der Gefrierpunktsbestimmungen von Salzen, Säuren und Basen in wässeriger Lösung zur Kenntniss des eigenthümlichen Molekularzustandes dieser Stoffe führten. So ergibt sich der Dissociationsgrad γ des Chlornatriums bei den danebenstehenden Konzentrationen C (g-Moleküle im Liter)

C	γ
0,047	1,00
0,117	0,93
0,194	0,87
0,539	0,85

Die Werthe für γ können wegen der Unsicherheit, mit welcher die Bestimmung des Gefrierpunktes bei niederen Konzentrationen verknüpft ist, und wegen der Ungenauigkeit der theoretischen Formel für die Beziehung zwischen Gefrierpunkt und Molekulargehalt bei höheren Konzentrationen keine grosse Genauigkeit beanspruchen; allein sie zeigen unzweifelhaft, dass Chlornatrium um so mehr, je geringer die Konzentration, und bei grossen Verdünnungen fast vollständig in das positiv geladene Natrium — und das negativ geladene Chlorion dissociirt ist. Die bei den Elektrolyten zahlreich ausgeführten Gefrierpunktsbestimmungen haben in völliger Uebereinstimmung mit den Bestimmungen der Dampfdruckerniedrigungen der wässerigen Lösungen von Salzen zu folgenden allgemeinen Resultaten geführt. Die Salze der Alkalien, des Ammoniums, des Thalliums und Silbers mit einbasischen Säuren sind in äquivalenten Lösungen nahe gleich und zwar ziemlich vollständig in ihre beiden Ionen gespalten, wie die oben für Chlornatrium mitgetheilten (vielleicht

allerdings ein wenig zu grossen) Zahlen des Dissociationsgrades beweisen. Hingegen findet man bei den einbasischen Säuren und einsäurigen Basen die allergrössten Unterschiede; Stoffe, wie Essigsäure, Ammoniak etc., sind in ein Zehntel normaler Lösung nur zu wenigen Prozenten, andere, wie Salzsäure, Kali etc. ebenso stark dissociirt wie die oben aufgezählten Salze. Elektrolyte, wie Zinksulfat, Kupfersulfat u. s. w., die ebenfalls durch Dissociation sich in zwei Ionen, jedoch von doppelter elektrischer Ladung, spalten, sind bedeutend weniger (Zink- und Kupfersulfat bei der Konzentration 1 g-Molekel pro Liter z. B. nur zu ca. 25 %) dissociirt. Komplizirter liegen die Verhältnisse bei denjenigen Elektrolyten, die in mehr als zwei Ionen sich spalten; nach dem, was man bisher darüber weiss, findet hier im allgemeinen eine stufenweise Dissociation statt; so zerfällt Schwefelsäure wahrscheinlich nicht glattauf in die SO_4-Gruppe mit doppelter elektrischer negativer Ladung und die beiden Wasserstoffionen mit je einer einfachen positiven Ladung, sondern der Zerfall verläuft nach den beiden Reaktionsgleichungen

$$\text{I. } H_2SO_4 = H\overset{-}{S}O_4 + \overset{+}{H}$$
$$\text{II. } H\overset{-}{S}O_4 = \overset{=}{S}O_4 + \overset{+}{H}$$

und ähnlich dürfte es bei Stoffen wie $BaCl_2$, K_2CO_3 u. s. w. der Fall sein. Im allgemeinen gilt aber auch hier der Satz: Analog zusammengesetzte Salze sind in äquivalenten Lösungen gleichstark elektrolytisch dissociirt.

So ist bereits vor Aufstellung der elektrolytischen Dissociationstheorie die sehr bemerkenswerthe Thatsache von Ostwald gefunden worden, dass die Abhängigkeit des molekularen Leitungsvermögens von der Konzentration bei den Natriumsalzen gleichbasischer Säuren eine sehr ähnliche ist, sich aber mit der Werthigkeit der Säure in so charakteristischer Weise ändert, dass die Untersuchung des Natriumsalzes einer Säure bezüglich ihres Leitungsvermögens sicheren Aufschluss über ihre Basicität zu geben geeignet ist [1]). Es muss dies darauf zurückgeführt werden, dass die Salze des Natriums (und aller Wahrscheinlichkeit nach auch der verwandten Metalle) mit gleichbasischer Säure als analog konstituirte bei gleicher Konzentration elektrolytisch nahe gleich dissociirt sind. Allein letzterer Satz ist keine Regel von ausnahmsloser Gültigkeit; so sind zwar die Chloride des Calciums, Strontiums, Bariums, Magnesiums, Kupfers nahe gleich, das analog konstituirte Chlorid des Cadmiums jedoch viel weniger stark in die Ionen gespalten.

Zur Bestimmung der elektrolytischen Dissociation besitzen wir nun aber noch ein viel genaueres Mittel in der elektrischen Leitfähigkeit, welche ja der Zahl der freien Ionen proportional ist. Es war nach den früher (S. 100) angestellten Betrachtungen

$$\gamma = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}.$$

Bedeutet v das Volumen der Lösung, welches eine g-Molekel des

---

[1]) O. **1.** 74 (1887) u. **2.** 901 (1888).

betreffenden Elektrolyten gelöst enthält, so ist die Konzentration des nicht dissociirten Antheils $\frac{1-\gamma}{v}$, und diejenige jeder der beiden Ionen $\frac{\gamma}{v}$. Es wird somit

$$K = \frac{\gamma^2}{(1-\gamma)v}; \quad \gamma = \frac{Kv}{2}\left(\sqrt{1+\frac{4}{vK}}-1\right).$$

Diese auf die elektrolytische Dissociation von Ostwald[1]) zuerst angewendete und experimentell geprüfte Formel hat sich an einer sehr grossen Anzahl organischer Säuren auf das beste bestätigen lassen; zum Belege sei eine von van't Hoff und Reicher[2]) mitgetheilte Tabelle angeführt.

Molekulares Leitungsvermögen der Essigsäure bei 14,1°.

v	λ	100 γ beob.	100 γ ber.	
0,994	1,27	0,402	0,42	
2,02	1,94	0,614	0,60	
15,9	5,26	1,66	1,67	
18,9	5,63	1,78	1,78	log K = 5,25 — 10
1500	46,6	14,7	15,0	$\lambda_\infty = 316$
3010	64,8	20,5	20,2	
7480	95,1	30,1	30,5	
15000	129	40,8	40,1	
[∞	316	100	100]	

Die Uebereinstimmung zwischen den aus dem Leitungsvermögen bestimmten und nach der theoretischen Formel mittelst K = 0,0000178 berechneten Dissociationsgraden ist eine vorzügliche; nie hat bisher auf anderm Wege die Gleichung der Dissociationsisothermen sich so scharf an der Erfahrung prüfen lassen. Der Werth der Dissociationskonstanten der Säuren ist, wie schon erwähnt, mit ihrer Natur ausserordentlich variabel und zeigt sich von der Zusammensetzung und Konstitution im höchsten Maasse abhängig.

Bei den stark dissociirten Säuren und Salzen schliesst sich die Formel den beobachteten Werthen nicht an; es ist dies zum Theil vielleicht darauf zurückzuführen, dass die Bestimmung von $1-\gamma = \frac{\lambda_\infty - \lambda}{\lambda_\infty}$ wegen der geringen Verschiedenheit von λ_∞ und λ grosser Unsicherheit ausgesetzt ist; wahrscheinlich aber ist hier aus noch unbekannten Gründen das elektrische Leitungsvermögen kein ganz genaues Maass für den Dissociationsgrad. Die Aufklärung dieses Punktes beansprucht hervorragende Wichtigkeit, hat sich jedoch noch nicht erbringen lassen.

Die soeben dargelegte erfolgreiche Anwendung des Gesetzes der

---

[1]) O. **2.** 36 (1888). Vergl. auch Planck, Wied. A. **34.** 139 (1888).
[2]) O. **2.** 779 (1888).

chemischen Massenwirkung auch auf die elektrolytische Dissociation hat bereits gelehrt, dass die freien Ionen genau so wie jede andere Molekülgattung zu behandeln sind. Nur tritt noch die Bedingung hinzu, dass die Summe der positiv geladenen freien Ionen elektrisch äquivalent der Summe der negativ geladenen sein muss, weil andernfalls die Lösung eine elektrische Ladung, und zwar bei wägbaren Differenzen sofort eine ungeheuer starke elektrische Ladung besitzen würde. Wir werden nun alsbald zu dem Resultate gelangen, dass der Gleichgewichtszustand, welcher sich bei Auflösen beliebiger Mengen verschiedener Elektrolyten in verdünnter, wässeriger Lösung herstellt, berechenbar ist, wenn man die Dissociationskonstanten aller der Molekülgattungen kennt, die durch Zusammentritt der verschiedenen Ionen entstehen können. Vorher jedoch seien einige praktisch wichtige spezielle Fälle der Betrachtung unterzogen.

Wir untersuchen zunächst als denkbar einfachsten Fall die Reaktion, die beim Zusammenbringen zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion sich vollzieht, z. B. zweier Säuren, denen des Wasserstoffion ja das gemeinsame ist. Ohne Rechnung lässt sich ihr Verlauf übersehen. Wenn zu einer Säurelösung bei konstant gehaltenem Volum eine zweite Säure gefügt, also etwa die zweite in reiner Form zu einer verdünnten wässerigen Lösung der ersten hinzugesetzt wird, so vergrössern wir die Konzentration der Wasserstoffionen; die unmittelbare Folge davon ist, dass der undissociirte Antheil der ersten Säure nicht mehr der hierdurch bedingten Vergrösserung des Produktes der aktiven Massen ihres negativen Bestandtheils und des Wasserstoffions das Gleichgewicht zu halten vermag, d. h. die Dissociation der Säure geht zurück. Wir haben hier also dieselbe Erscheinung, wie bei Zusatz freien Chlors zu Phosphorpentachlorid, nämlich die Zurückdrängung der Dissociation durch Hinzufügung eines der Dissociationsprodukte.

Um die Verhältnisse quantitativ zu übersehen, haben wir das Massenwirkungsgesetz anzuwenden. Bedeutet c_1 die Konzentration der elektrisch neutralen Moleküle, c_2 die der beiden Ionen, wo also $c_1 + c_2 = C$ der Gesammtkonzentration entspricht, so wird

$$c_1 K = c_2^2.$$

Fügt man jetzt von einem zweiten Elektrolyten hinzu, welcher ein Ion mit dem ersten gemeinschaftlich besitzt, und betrage die Konzentration der hinzugefügten Wasserstoffionen c_0, so muss der nunmehr sich herstellende Gleichgewichtszustand der Bedingung

$$c_1' K = c_2'(c_2' + c_0)$$

genügen, wo $c_1' + c_2'$ natürlich wieder gleich C sein muss. c_1' wird offenbar grösser als c_1, und umgekehrt c_2 kleiner als c_2' sein, d. h. die Dissociation des Elektrolyten geht zurück, wenn man einen zweiten gleichionigen hinzufügt, und zwar in genau berechenbarer Weise.

Die experimentelle Prüfung dieses Satzes geschah durch Arrhenius[1]) in der Weise, dass z. B. zu Essigsäure essigsaures Natrium hinzugefügt und die Inversionsgeschwindigkeit von in der Lösung be-

---

[1]) O. **5.** 1 (1890); vergl. auch **2.** 284 (1888) u. Arrhenius, Wied. Ann. **30.** 51 (1887).

findlichem Rohrzucker bestimmt wurde, welche, wie weiter unten ausführlicher auseinandergesetzt werden wird, ein Maass für die Anzahl freier, in der Lösung befindlicher Wasserstoffionen bildet. So betrug dieselbe, als in einem Liter ¼ Molekül Essigsäure sich befand, 0,74, und als die äquivalente Menge von Natriumacetat hinzugefügt wurde, sank sie auf 0,0105, während sich 0,0100 berechnen würde. Man sieht, zu einem wie enormen Rückschritt der elektrolytischen Dissociation eines nur wenig in die Ionen gespaltenen Elektrolyten (Essigsäure) durch Zusatz eines stark dissociirten mit gleichem Ion (Natriumacetat) Beobachtung und Theorie gemeinschaftlich hinführen.

Mischt man zwei Säuren, so wird sich im allgemeinen der Dissociationszustand jeder derselben infolge der Vermischung ändern und demgemäss das elektrische Leitungsvermögen der Mischung ein anderes werden, als es dem Mittel der Leitungsvermögen der ungemischten Bestandtheile entspricht. Wählt man aber die Konzentration der beiden Säuren so, dass sie im Liter die gleiche Anzahl freier Wasserstoffionen enthalten, so ändert beim Vermischen keine ihren Dissociationszustand, wie man durch leichte Rechnung aus den Gleichgewichtsformeln finden kann, und nur in diesem Falle kann sich das Leitungsvermögen der Mischung dem Mittel aus denjenigen der beiden Lösungen gleich ergeben, was die Erfahrung gut bestätigt.

Bedeutend komplizirter wird der Gleichgewichtszustand, wenn zwei binäre Elektrolyte, die kein gemeinsames Ion besitzen, in Lösung sich befinden; dann sind acht verschiedene Molekülgattungen in der Lösung zu unterscheiden, nämlich die vier freien Ionen und die vier elektrisch neutralen Moleküle, welche durch Kombination der ersteren entstehen können. Bei einer Verschiebung des Gleichgewichtszustandes können vier Reaktionen neben einander verlaufen, nämlich die Dissociationen der elektrisch neutralen Moleküle in die Ionen, welchen je eine Gleichgewichtsbedingung von der Form

$$Kc = c_1 c_2,$$

entspricht, worin K die betreffende Dissociationskonstante, c die Konzentration der betreffenden elektrisch neutralen Molekülgattung und c_1 und c_2 diejenigen der beiden Ionen bedeuten. Man überzeugt sich leicht, dass bei Kenntniss der Dissociationskonstanten und der Gesammtkonzentrationen, zu welch letzteren die chemische Analyse führt, die Ermittlung des Gleichgewichtszustandes nur mehr (allerdings meistens nicht unbeträchtliche) Schwierigkeiten rein rechnerischer Art bietet. Allein auf Grund der Thatsache insbesonders, dass die binären aus einwerthigen Radikalen kombinirten Salze im gleichen, und zwar sehr vorgeschrittenen Dissociationszustande sich befinden, ergeben sich wesentliche Vereinfachungen, die sich nach Arrhenius[1]) in folgende Sätze zusammenfassen lassen:

1. Der Dissociationsgrad einer schwachen Säure ist bei Anwesenheit von Salzen dieser Säure der Salzmenge umgekehrt proportional.

2. Wenn in der gleichen Lösung eine schwache Säure und mehrere stark dissociirte Elektrolyte sich befinden, so berechnet man ihren Dissociationsgrad in derselben Weise, wie wenn die dissociirten Theile

---

[1]) O. 5. 1 (1890).

jener Elektrolyte dissociirte Theile eines Salzes (z. B. des Na-Salzes) dieser Säure wären.

Betheiligung des Lösungsmittels an der Reaktion. Wir haben bisher immer eine Betheiligung des Lösungsmittels an der Reaktion ausgeschlossen und wollen jetzt untersuchen, wie einer solchen Rechnung zu tragen ist. Der einfachste Fall ist derjenige, wo nur eine Molekülgattung A in Lösung sich befindet, die auf die Moleküle des Lösungsmittels, z. B. des Wassers, reagirt, d. h. sich hydratisirt; dann handelt es sich um die Reaktion

$$A_1 nH_2O = A + nH_2O,$$

welche also die Form einer Dissociationsgleichung besitzt. Es sei c die Konzentration der hydratisirten, c_1 diejenige der nicht hydratisirten Moleküle des Stoffes A und c_2 sei die des Wassers, so gelangen wir zu der Gleichung

$$Kc = c_1 c_2.$$

Nun ist aber zu beachten, dass c_2 sehr gross im Vergleich zu c und c_1 ist, und es wird daher, besonders wenn die Lösung genügend verdünnt ist, die aktive Masse des Lösungsmittels sich nur unbedeutend ändern, wenn der Gleichgewichtszustand sich in dem einen oder dem andern Sinne verschiebt, d. h. die aktive Masse des Lösungsmittels ist konstant; dann ergibt sich aber Proportionalität zwischen c und c_1 und in einer verdünnten Lösung ist somit der hydratisirte Bruchtheil von der Konzentration unabhängig, eine bisher nicht genügend [1]) beachtete Folgerung aus dem Massenwirkungsgesetze. Da wir nun aber zur Zeit durchaus kein Mittel besitzen, um die Frage zu beantworten, ob eine in Lösung befindliche Molekülgattung Wassermoleküle addirt oder nicht, und darüber auch die Raoult-vant' Hoff'schen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung durchaus keinen Aufschluss geben, so entzog sich bisher ein Gleichgewichtszustand der obigen oder einer analogen Art der experimentellen Verfolgung. Es hängt dies damit zusammen, dass ganz allgemein die Form der Gleichgewichtsbedingung ungeändert bleibt, ob die Moleküle des Lösungsmittels an der Reaktion theilnehmen oder nicht.

Glücklicher liegen die Verhältnisse, wenn die Moleküle des Lösungsmittels nicht als solche, sondern nach ihrem Zerfall an einer Reaktion sich betheiligen, wie es z. B. beim Wasser der Fall ist, dessen beide Ionen, das positiv geladene Wasserstoffatom und die negativ geladene Hydroxylgruppe, von charakteristischer und sehr bemerkenswerther Reaktionsfähigkeit sind.

Den Dissociationsgrad des reinen Wassers kennen wir nicht; wir können aus der Thatsache, dass Wasser um so schlechter leitet, je sorgfältiger es gereinigt wird, und dass demgemäss die Spuren von Leitfähigkeit, welche man an dem sorgfältigst gereinigten Wasser antrifft, sicherlich zum grossen Theile auf Spuren von Verunreinigungen mit leitenden Salzen zu schieben sind, nur schliessen, dass Wasser äusserst wenig in seine Ionen gespalten ist. Allen Analogien nach

---

[1]) So findet man häufig in der Litteratur die Anschauung ausgesprochen, dass Hydrate mit zunehmender Verdünnung zerfallen.

wird durch Zusatz anderer Stoffe in nicht zu grosser Menge die Dissociationskonstante des Wassers nicht geändert, d. h. das Produkt der Konzentration von H- und OH-Ionen bleibt bei konstanter Temperatur konstant.

Hieraus folgt nun unmittelbar, dass diese beiden Arten von Ionen nur in ganz minimaler Menge im Wasser neben einander existenzfähig sind; bringen wir also zwei Elektrolyte, von denen einer beim Zerfall ein Wasserstoffion, der andere ein Hydroxylion liefert, in wässeriger Lösung zusammen, mischen wir mit andern Worten eine Säure mit einer Basis, so wird in allen Fällen die gleiche Reaktion

$$\overset{+}{H} + \overset{-}{OH} = H_2O,$$

und zwar fast absolut vollständig, d. h. bis zum Verbrauch einer der reagirenden Komponenten vor sich gehen. Diese Reaktion, deren Nothwendigkeit wir soeben theoretisch abgeleitet haben, ist nun in der That wohl bekannt und von höchster Wichtigkeit; man nennt sie den Neutralisationsvorgang.

Sind Säure und Basis beide fast vollständig dissociirt, so wird obige Reaktion die einzige sein, die sich abspielt, woraus sich sofort eine sehr bemerkenswerthe Folgerung ergibt, auf die Arrhenius[1]) hinwies; der gleichen Reaktion muss eine gleiche Wärmetönung entsprechen, und es muss daher beim Mischen einer beliebigen starken Basis mit einer beliebigen starken Säure in einer genügend grossen Wassermenge stets dieselbe Wärmeentwickelung erfolgen, was die Erfahrung bestätigt (vergl. das Kapitel „Thermochemie“). Sind Säure oder Basis hingegen nicht völlig dissociirt, so finden neben obiger Reaktion noch andere statt, nämlich der Zerfall in Ionen, und da dieser ebenfalls mit einer, wenn auch häufig sehr geringfügigen Wärmetönung verknüpft ist, so beobachtet man unter diesen Umständen eine etwas veränderte Neutralisationswärme.

Vertheilung einer Basis zwischen zwei Säuren. Die früher vielfach, aber ohne die Anschauungen der Dissociationstheorie unzulänglich diskutirte Frage, wie sich eine Basis zwischen zwei Säuren, die in grösserer als zur Sättigung jener hinreichenden Menge, oder eine Säure zwischen zwei Basen vertheilt, die ebenfalls in grösserer als zur Sättigung der Säure ausreichenden Menge vorhanden sind, lässt sich nun wiederum ganz allgemein beantworten. Durch die absoluten Mengen jedes der vier Radikale in der Lösung (zwei Säureradikale, das basische Radikal und das Wasserstoffion, bezw. zwei basische Radikale, ein Säureradikal und das Hydroxylion) und die Dissociationskonstanten der vier elektrisch neutralen Molekülgattungen, die man aus ihnen kombiniren kann, ist der Gleichgewichtszustand eindeutig bestimmt, und seine Berechnung bietet nur noch Schwierigkeiten rein mathematischer Art, die allerdings häufig sehr bedeutend, aber nie unüberwindlich sind.

Als Beispiel einer derartigen Rechnung wollen wir folgenden einfachen Fall durchführen. Es mögen zwei schwache (wenig dissociirte) einbasische Säuren S_1H und S_2H um eine Basis, z. B. NaOH, konkur-

---

[1]) Vergl. O. **3.** 588 (1889).

riren und zwar seien in dem Volumen V je ein g-Molekül der drei Elektrolyte zugegen. Die Menge des nicht dissociirten Theiles von S_1H sei x, und die von S_2H demgemäss $1 - x$; von der ersten Säure ist also die Menge $1 - x$ von der Basis mit Beschlag belegt worden und zwar in zweierlei Weise, indem theils das negative Radikal als freies Ion die äquivalente Menge des positiven Radikals der Basis elektrisch neutralisirt, theils auch beide Radikale zum elektrisch neutralen Moleküle S_1Na zusammengetreten sind. Der erste Bruchtheil betrage $\alpha_1(1 - x)$ und der zweite demgemäss $(1 - \alpha_1)(1 - x)$, worin α_1 den Dissociationsgrad des Salzes S_1Na bedeutet. Von der zweiten Säure hat dann die Basis die Menge x mit Beschlag belegt und zwar die Menge $\alpha_2 x$ in Gestalt negativer Ionen S_2, während die Menge $(1 - \alpha_2)x$ zur Bildung elektrisch neutraler Moleküle von der Zusammensetzung S_2Na verwendet wurde, wo α_2 den Dissociationsgrad des Salzes S_2Na bedeutet. Ausserdem wird noch ein Bruchtheil der beiden Säuren elektrolytisch dissociirt sein, und zwar betrage die Menge der freien H-Ionen γ; da aber nach Voraussetzung beide Säuren schwach sind und ausserdem noch die Dissociation durch Gegenwart von Neutralsalz sehr stark zurückgedrängt ist, so wird γ eine im Vergleich zu x und $1 - x$ verschwindend kleine Grösse vorstellen.

Wir haben nun die Gleichung der Dissociationsisotherme auf folgende vier Dissociationen anzuwenden:

$$\text{I. } NaS_1 = \overset{+}{Na} + \overset{-}{S}_1 \qquad \text{III. } HS_1 = \overset{+}{H} + \overset{-}{S}_1$$

$$\text{II. } NaS_2 = \overset{+}{Na} + \overset{-}{S}_2 \qquad \text{IV. } HS_2 = \overset{+}{H} + \overset{-}{S}_2.$$

Für die beiden ersten haben wir nach dem Satze, dass binäre aus einwerthigen Ionen gebildete Salze gleich stark dissociirt sind, die Dissociationskonstanten als gleich anzusetzen und wir erhalten so:

$$\text{I. } K(1 - x)(1 - \alpha_1) = \frac{([1 - x]\alpha_1 + x\alpha_2)(1 - x)\alpha_1}{V},$$

$$\text{II. } Kx(1 - \alpha_2) = \frac{([1 - x]\alpha_1 + x\alpha_2)x\alpha_2}{V}$$

$(1 - x)(1 - \alpha_1)$ und $x(1 - \alpha_2)$ sind die Mengen der nicht dissociirten Moleküle NaS_1 und NaS_2, $(1 - x)\alpha_1$ und $x\alpha_2$ die Mengen der $\overset{+}{S}_1$ und $\overset{-}{S}_2$-Ionen und $(1 - x)\alpha_1 + x\alpha_2$ schliesslich die Menge der $\overset{+}{Na}$-Ionen. Die Division der Gleichungen gibt

$$\frac{1 - \alpha_1}{1 - \alpha_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \text{ oder } \alpha_1 = \alpha_2$$

d. h. die beiden Salze sind bis zum gleichen Grade dissociirt.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Reaktionen III und IV liefert

$$\text{III. } K_1 x = \frac{\gamma\alpha_1(1 - x)}{V}$$

$$\text{IV. } K_2(1 - x) = \frac{\gamma\alpha_2 x}{V},$$

woraus durch Division wegen Gleichheit von α_1 und α_2

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{(1-x)^2}{x^2}$$

sich ergibt. $\frac{1-x}{x}$ nennt man das Theilungsverhältniss der beiden Säuren und wir erkennen zunächst, dass es von der Natur der (einsäurigen) Base unabhängig ist. Wenn $(1-x) > x$, so bedeutet dies, dass von der Säure S_1H ein grösserer Bruchtheil durch die Basis in Anspruch genommen ist, als von der Säure S_2H, und wir können dies zwar so ausdrücken, dass die erste zur Basis eine grössere „Affinität“ hat, oder dass die erstere Säure die „stärkere“ ist, müssen uns aber hüten, mit diesen Ausdrücken mehr bezeichnen zu wollen, als es die vorhergehenden Betrachtungen zulassen. Die grössere „Affinität“ oder „Stärke“ der ersteren Säure beruht nämlich darauf und nur darauf, dass bei entsprechenden Konzentrationen die erstere in höherem Grade elektrolytisch dissociirt ist als die zweite; hierdurch allein ist bei gleichzeitiger Benutzung des Satzes, wonach die analog konstituirten Salze gleichviel dissociirt sind, der Gleichgewichtszustand dahin bestimmt, dass von der stärker dissociirten Säure auch ein grösserer Bruchtheil durch die Basis mit Beschlag belegt wird als von der weniger dissociirten, und das Theilungsverhältniss ergibt sich quantitativ gleich der Quadratwurzel aus dem Verhältniss der beiden Dissociationskonstanten.

Dies Resultat können wir auch so formuliren: bezeichnen wir den Dissociationsgrad der beiden Säuren mit a_1 und a_2, wenn dieselben für sich allein im Volum V gelöst sind, so ist

$$K_1 V = \frac{a_1^2}{1-a_1} \text{ und } K_2 V = \frac{a_2^2}{1-a_2}$$

oder, da a_1 und a_2 wegen der geringen Dissociation der Säuren gegen 1 vernachlässigt werden können, so folgt

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{(1-x)^2}{x^2} = \frac{a_1^2}{a_2^2}$$

und hieraus

$$\frac{1-x}{x} = \frac{a_1}{a_2} \text{ und } 1-x = \frac{a_2}{a_1+a_2}.$$

Das Theilungsverhältniss ist somit gleich dem Verhältniss der Dissociationsgrade bei der entsprechenden Verdünnung. In dieser Form gilt der Satz, wie Arrhenius [1]) gezeigt hat, annähernd auch für stärker dissociirte Säuren.

Ein Weg, das Theilungsverhältniss zweier Säuren zwischen einer Basis experimentell zu bestimmen, ist von Thomsen bereits 1854 angegeben worden, also viel früher, als die Auffassung des Neutralisationsvorganges bis zu der Klarheit gediehen war, zu der sie infolge der Anschauungen der Dissociationstheorie gelangt ist. Wenn man ein Aequivalent der Basis mit je einem Aequivalent der beiden Säuren mischt, so wird eine gewisse Wärmeentwickelung entstehen, die in den beiden Fällen a bezw. b betragen möge. Mischen wir nun aber ein

---

[1]) O. **5.** 15 (1890).

Aequivalent der Basis gleichzeitig mit je einem Aequivalent der beiden Säuren, so werden wir eine andere Wärmeentwickelung erhalten, die gleich c sein mag. Würde die erste Säure allein sich der Basis bemächtigen und die zweite ganz ausser Spiel bleiben, so würde $c = a$, und wenn umgekehrt die zweite Säure allein sich der Basis bemächtige, so würde $c = b$ werden. In Wirklichkeit betheiligen sich nun beide Säuren an der Neutralisation und es muss demgemäss (wenn keine störenden Nebenwirkungen, wie Bildung saurer Salze u. dergl. stattfinden) c zwischen a und b liegen. Die Menge, die von der ersten Säure „mit Beschlag belegt" wird, muss dann $\frac{c - b}{a - b}$ betragen; je näher c an a, um so grösser, je näher c an b liegt, um so kleiner muss dieser Bruchtheil werden. Mit der obigen Bezeichnungsweise wird also

$$1 - x = \frac{c - b}{a - b}; \quad x = \frac{a - c}{a - b}; \quad \frac{1 - x}{x} = \frac{c - b}{a - c}.$$

Diese Schlussweise ist sowohl vom alten wie vom neuen Standpunkte aus einwandsfrei; geändert haben sich nur die Anschauungen darüber, in welcher Weise die Säure von der Basis „mit Beschlag belegt" wird. Es besteht dieser Vorgang nicht einfach in der Bildung des Salzes aus Säure und Basis, sondern gleichzeitig findet eine je nach Umständen verschiedene und meistens vorherrschende Bildung der freien Ionen statt, die das Salz konstituiren.

Anstatt der Wärmetönungen kann man, wie Ostwald (1878) zeigte, mit gleichem oder besserem Erfolge sich auch der Aenderungen des Volums oder des spezifischen Brechungsvermögens der Lösungen bei der Neutralisation behufs Bestimmung des Theilungsverhältnisses bedienen, und man gelangt durch die entsprechende Betrachtungsweise auch hier zu genau den gleichen Formeln. Besonders die Bestimmung der Volumänderungen vereinigt mit der Leichtigkeit eine grosse Sicherheit der Ausführung.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate einer Anzahl nach letzterer Methode ausgeführter Bestimmungen [1]) mitgetheilt:

	1 — x beob.	1 — x ber.
Salpetersäure : Dichloressigsäure	0,76	0,69
Chlorwasserstoffsäure „	0,74	0,69
Trichloressigsäure „	0,71	0,69
Dichloressigsäure : Milchsäure	0,91	0,95
Trichloressigsäure : Monochloressigsäure	0,92	0,91
„ Ameisensäure	0,97	0,97
Ameisensäure : Milchsäure	0,54	0,56
„ Essigsäure	0,76	0,75
„ Buttersäure	0,80	0,79
„ Isobuttersäure	0,79	0,79
„ Propionsäure	0,81	0,80
„ Glykolsäure	0,44 (?)	0,53
Essigsäure : Buttersäure	0,53	0,54
„ Isobuttersäure	0,53	0,54

[1]) Ostwald, J. pr. [2] **18**, 328 (1878).

Die Bedeutung obiger Zahlen ist also die, dass bei der Neutralisation von einem Aequivalent einer einsäurigen Basis (die obigen Zahlen sind das Mittel von nur wenig verschiedenen bei Anwendung von Kali, Natron oder Ammoniak erhaltenen Werthen) durch je ein Aequivalent der in einer Horizontalreihe aufgeführten Säuren 1 — x Aequivalente von der an erster Stelle und dementsprechend x Aequivalente von der an zweiter Stelle aufgeführten Säure verbraucht werden. Da 1 — x immer grösser als 0,5 ist, so ist in allen Fällen die voranstehende Säure die stärkere. In der zweiten Kolumne sind die aus dem Verhältniss der Dissociationsgrade der beiden Säuren bei der angewendeten Verdünnung, welche, da die untersuchten Lösungen durch Vermischen von 3 Normallösungen der Basis und der beiden Säuren entstanden waren, 3 Liter betrug, nach der oben abgeleiteten Formel

$$1 - x = \frac{a_1}{a_1 + a_2}$$

berechneten Werthe von 1 — x verzeichnet. Man konstatirt mit Ausnahme der drei ersten Zahlen, bei denen es sich um die Konkurrenz sehr starker Säuren handelt und die theoretische Formel ungenau wird, und mit Ausnahme eines vermuthlich durch einen Fehler entstellten Werthes im Uebrigen eine sehr gute Uebereinstimmung zwischen den aus der Volumänderung bei der Neutralisation und den aus dem Leitungsvermögen der reinen Säuren berechneten Werthen von 1 — x.

Die Verhältnisse bei der Vertheilung einer Basis zwischen zwei Säuren müssen natürlich ganz analoge sein; kommen mehrbasische Säuren, wie z. B. die Schwefelsäure, zur Anwendung, so wird die theoretische Behandlung des Gleichgewichtszustandes durch die Bildung saurer Salze und dergl. sehr erschwert und ist bis jetzt noch nicht durchgeführt worden.

Wichtigkeit der Dissociationskoeffizienten. Nach den obigen Darlegungen bietet es keine Schwierigkeit, die Gleichungen für den allgemeinen Fall aufzustellen, dass beliebig viele Stoffe in verdünnter Lösung mit einander reagiren; unter allen Umständen ist der Gleichgewichtszustand eindeutig bestimmt, wenn wir die Dissociationskoeffizienten der betreffenden Stoffe kennen, welche ihnen bei der Versuchstemperatur allein in Wasser gelöst zukommen.

Es ist dies ein Resultat von der grössten Wichtigkeit; es bedeutet nämlich eine theilweise Lösung der Aufgabe, welche als das Endziel der Verwandtschaftslehre anzusehen ist, nämlich die gegenseitige Reaktionsfähigkeit der Stoffe durch gewisse, ihnen eigenthümliche Zahlenkoeffizienten auszudrücken. Derartige Koeffizienten sind eben die Dissociationskoeffizienten der Elektrolyte, deren Kenntniss es ermöglicht, die Art der Einwirkung vorherzusehen, welche zwischen ihnen in verdünnter Lösung statthat. Wir werden später zu dem Resultate gelangen, dass man bei Kenntniss der Löslichkeiten der festen Salze auch den Gleichgewichtszustand eindeutig bestimmen kann, welcher sich in verdünnter Lösung bei Gegenwart fester (schwerlöslicher) Salze herstellt.

Stärke der Säuren und Basen. Von besonderer Wichtigkeit sind die oben eingeführten „Reaktionskoeffizienten" der Elektrolyte in verdünnter wässeriger Lösung für zwei Gattungen letzterer, nämlich die Säuren und Basen, geworden, und gerade hier ist ihre Bedeutung für die Erkenntniss des Wesens vieler chemischer Vorgänge in das hellste Licht getreten.

Dass die verschiedenen Säuren und Basen an denjenigen Reaktionen, wo ihre saure und basische Natur als solche zur Geltung kommt, sich mit sehr verschiedener „Intensität" oder „Stärke" betheiligen, ist eine schon früh und häufig gemachte Erfahrung. Allein es hat trotz vieler hierauf abzielender Bemühungen lange nicht gelingen wollen, ihre Stärke zahlenmässig auszudrücken, d. h. für jede Säure und Basis einen Zahlenkoeffizienten ausfindig zu machen, welcher den Grad ihrer Beteiligung an den Säuren bezw. Basen spezifisch eigenthümlichen Reaktionen quantitativ berechnen liesse. Wohl gelang Ostwald (1878—1887), welcher nächst J. Thomsen's (1868) zuerst das Problem in zielbewusster und umfassender Weise in Angriff genommen hat, der unzweifelhafte Nachweis, dass die Eigenschaft der Säuren und Basen, ihre Wirkungen nach Maassgabe bestimmter Koeffizienten auszuüben, nicht nur bei der Salzbildung, sondern auch bei einer grossen Anzahl anderer und zwar sehr verschiedenartiger Reaktionen zum Ausdruck gelangt. Als Ostwald die Reihenfolge, welche sich für die Stärke der Säuren aus ihrer Konkurrenz um die gleiche Basis nach Thomsens thermochemischer oder seiner eigenen volumchemischen Methode ergab, mit derjenigen verglich, in welche sich die Säuren einordnen nach ihrer Fähigkeit, Calciumoxalat in Lösung zu bringen, oder nach der Geschwindigkeit, mit welcher sie Acetamid in essigsaures Ammoniak überführen, oder Methylacetat katalytisch in Alkohol und Essigsäure spalten, oder Rohrzucker invertiren, oder beschleunigend auf die Wechselwirkung zwischen Jodwasserstoff und Bromsäure einwirken, da zeigte sich in allen diesen untersuchten und unter sich so verschiedenartigen Fällen, dass man stets zu der gleichen Stufenleiter für die Stärke der Säuren gelangt, welchen der obigen chemischen Prozesse man auch als Maassstab für ihre Stärke zu Grunde legt. Zu beachten ist aber, dass alle soeben aufgezählten chemischen Umsetzungen in verdünnter wässeriger Lösung vor sich gehen, und dass demgemäss obige Skala sich nur auf die Reaktionsfähigkeit unter diesen Umständen bezieht. Von der Temperatur erwies sich die Reihenfolge der Säuren ziemlich unabhängig, d. h. im Grossen und Ganzen übt sie auf die Reaktionsfähigkeit aller den gleichen (übrigens sehr bedeutenden) Einfluss aus.

Während also über die Reihenfolge der Stärke der einzelnen Säuren Ostwald's Untersuchungen unzweifelhaften Aufschluss lieferten, bot die Ermittelung der quantitativen Verhältnisse grosse Schwierigkeiten, und die Zahlenkoeffizienten, welche sich aus den einzelnen Reaktionen berechneten, wiesen häufig grosse Schwankungen auf, wenn auch zuweilen überraschende Uebereinstimmungen sich ergaben. Insbesondere variirten die Koeffizienten ausserordentlich stark mit der Konzentration, und in den Fällen, wo die Konzentration der Säure sich im Verlaufe der Reaktion bedeutend änderte, wurde die Berechnung natürlich ganz unsicher. Aehnliche Verhältnisse ergaben sich bei der

Untersuchung der Basen, die jedoch nur in beschränkterem Umfange durchgeführt wurde.

Diese scheinbar ziemlich komplizirten Verhältnisse wurden nun mit einem Schlage durch die Anwendung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung geklärt, wie sie im Sinne des von *van't Hoff* zuerst (1885) erkannten und hierauf von *Arrhenius* (1887) auf elektrolytische Dissociation zurückgeführten exzeptionellen Verhaltens der in wässeriger Lösung befindlichen Stoffe zu erfolgen hat. Die Formeln, welche hier bei Berechnung der Gleichgewichtsverhältnisse hinzuzuziehen sind, ergeben sich natürlich durch Spezialisirung der S. 214 bis 222 entwickelten allgemeinen Gleichungen; die Eigenthümlichkeiten, welche gerade das Verhalten der Säuren und Basen darbietet und im Sinne der Anschauungen von *Arrhenius* darbieten muss, Eigentümlichkeiten, die ihren Ausdruck in der altgewohnten Unterscheidung zwischen neutralen Lösungen einerseits und sauren oder basischen Lösungen andrerseits, sowie in der Statuirung eines polaren Gegensatzes zwischen beiden letzteren gefunden haben, sind nun im Lichte der Theorie von der elektrolytischen Dissociation folgendermaassen aufzufassen.

Die für die in Lösung befindlichen Säuren charakteristischen Reaktionen, welche allen Säuren gemeinsam sind und nur von den Säuren ausgeübt werden können, beruhen darauf, dass diese Körperklasse bei der Dissociation eine gleiche Molekülgattung, nämlich die positiv geladenen Wasserstoffionen ($\overset{+}{H}$) liefert; *die den Säuren spezifisch eigenthümlichen chemischen Wirkungen sind also auf die der Wasserstoffionen zurückzuführen*; ebenso wie die z. B. allen Chloriden gemeinsamen chemischen Wirkungen aus denen der freien Chlorionen sich erklären.

Entsprechend beruhen die für die in Lösung befindlichen Basen charakteristischen Reaktionen darauf, dass diese Körperklasse bei ihrer Dissociation zur Entstehung von negativ geladenen Hydroxylionen ($\overset{-}{OH}$) Veranlassung gibt; *die spezifischen Wirkungen der Basen sind also die der Hydroxylionen.*

Eine Lösung reagirt sauer, wenn sie freie Wasserstoffionen, und basisch, wenn sie freie Hydroxylionen enthält. Bringen wir eine saure und eine alkalische Lösung zusammen, so muss, weil die positiven H-Ionen und die negativen OH-Ionen nicht neben einander existenzfähig sind, vielmehr wegen der äusserst schlechten Leitfähigkeit des reinen Wassers und der hieraus zu folgernden geringen elektrolytischen Dissociation des Lösungsmittels sofort im Sinne der Gleichung

$$\overset{+}{H} + \overset{-}{OH} = H_2O$$

sich zu elektrisch neutralen Molekülen vereinigen, *gegenseitige Neutralisation* eintreten (S. 220). Hierin findet der polare Gegensatz zwischen sauren und basischen Lösungen seine einfache Erklärung; er beruht eben im Wesentlichen darauf, dass das den Säuren und das den Basen eigenthümliche Ion die beiden Bestandtheile des Lösungsmittels bilden, in welchem wir die Reaktionsfähigkeit studiren.

Zu dem Begriff der „*Stärke*" einer Säure oder einer Basis gelangen wir auf folgendem Wege. Vergleichen wir äquivalente Lösungen verschiedener Säuren, so wird jede einzelne um so energischer die den

Säuren eigenthümlichen Wirkungen ausüben, je mehr freie Wasserstoffionen sie enthält; es ergibt sich dies als unmittelbare Folgerung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung. Der Grad der elektrolytischen Dissociation bestimmt also die Stärke der Säuren. Die gleiche Ueberlegung führt zu dem Satze, dass auch die Stärke der Basen vom Grade der elektrolytischen Dissociation abhängig ist.

Nun ändert sich der Grad der elektrolytischen Dissociation mit der Konzentration in der S. 216 dargelegten gesetzmässigen Weise. In sehr grosser Verdünnung enthalten also äquivalente Lösungen der verschiedensten Säuren die gleiche Anzahl H-Ionen oder sind mit andern Worten von gleicher Stärke, und dasselbe gilt von den Basen. Mit zunehmender Konzentration nimmt die Dissociation ab, aber für die verschiedenen Stoffe verschieden schnell; die relative Stärke der Säuren und Basen muss sich also mit der Konzentration ändern, wie es von Ostwald auch empirisch gefunden worden ist. Nun ist die Dissociationskonstante das Maass für die Veränderlichkeit des Dissociationsgrades mit der Konzentration; also werden wir diese Grösse als das Maass der Stärke der Säuren und Basen ansehen müssen. Hiermit sind wir denn auch in dem betrachteten speziellen Falle wiederum zu dem Resultate gelangt, welches wir oben (S. 224) allgemein entwickelt haben, dass nämlich die Dissociationskoeffizienten das Maass für die Reaktionsfähigkeit der Säuren uud Basen bilden.

Die von Ostwald auf Grund von Untersuchungen der verschiedenartigsten Reaktionen aufgestellte Reihenfolge der Säuren muss also der Reihenfolge ihrer Dissociationskonstanten und, da mit dem Grade der elektrolytischen Dissociation die Gefrierpunktserniedrigung zunimmt, gleichzeitig auch der Reihenfolge ihrer Gefrierpunktsdepressionen in äquivalenten Lösungen entsprechen. Die Erfahrung bestätigt diesen Schluss vollkommen.

Der Dissociationsgrad einer Säure x berechnet sich bei einer bestimmten Konzentration, bei welcher ihr molekulares Leitungsvermögen λ betragen möge (S. 100), zu

$$x = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}.$$

λ_∞, das Leitungsvermögen bei sehr grosser Verdünnung, ergibt sich aus dem Gesetze von Kohlrausch (S. 104) zu

$$\lambda_\infty = u + v.$$

Da nun u, die molekulare Beweglichkeit des Wasserstoffs, meistens mehr als zehnmal so gross ist wie v, die Beweglichkeit des negativen Radikals der Säure, so hat λ_∞ für die verschiedenen Säuren annähernd (meistens bis auf weniger als 10 %) die gleichen Werthe und es entspricht somit die Leitfähigkeit der Säuren in äquivalenten Konzentrationen wenigstens ungefähr dem Grade der elektrolytischen Dissociation oder ihrer Stärke. Im Grossen und Ganzen ist also auch die Reihenfolge der Leitfähigkeiten identisch mit der Reihenfolge, nach welcher die Säuren ihre spezifischen Reaktionen ausüben.

Wie man nun aus den Dissociationskoeffizienten (Ostwald nennt sie „Affinitätskonstanten") der Säuren und Basen im speziellen Falle

die Betheiligung dieser Stoffe an den verschiedenen Reaktionen quantitativ berechnen kann, werden wir bei Besprechung dieser Reaktionen im Einzelnen kennen lernen.

Die sogen. „Hydrattheorie". Neben der in den vorangegangenen Kapiteln entwickelten Theorie des chemischen Gleichgewichtszustandes in Lösungen, zu welcher die auf den Fundamentalprinzipien der Verwandtschaftslehre fussenden Untersuchungsmethoden geführt haben und deren Fruchtbarkeit für die Bereicherung unserer experimentellen Kenntnisse durch ihre zahlreichen Erfolge in Evidenz gesetzt worden ist, wurde in neuerer Zeit wiederholt eine andere Auffassung geäussert, welche von ihren Vertretern als die „Hydrattheorie der Lösungen" bezeichnet wird, obwohl ihr vorläufig noch Alles fehlt, um die Bezeichnung „Theorie der Lösungen" zu verdienen. Weder hat jene Auffassung eine theoretische Grundlage, noch hat sie bis jetzt zur Erkenntniss irgend welcher Gesetzmässigkeiten geführt; obwohl also diese „Theorie" den Beweis ihrer Existenzberechtigung überhaupt erst zu erbringen hat, möge sie doch der Vollständigkeit halber eine kurze Charakterisirung erfahren.

Wie Mendelejeff[1]) gefunden zu haben glaubte, erweist sich der Differentialquotient der Dichte von wässerigen Schwefelsäure- und Alkohollösungen nach dem Prozentgehalt geradlinig veränderlich; doch lässt er sich in seiner Abhängigkeit von der Konzentration nicht durch eine, sondern durch mehrere Grade darstellen. Die Sprungstellen sollen nun bestimmten Hydraten entsprechen. Mendelejeff gibt an, die Sprungstellen in der That bei Konzentrationen, die molekularen Verhältnissen entsprechen, gefunden zu haben, nämlich bei $SO_3 + H_2O$, $SO_3 + 3H_2O$, $SO_3 + 7H_2O$, $SO_3 + 151H_2O$. Aehnliche Resultate fand er bei den Alkohollösungen.

Es wurde nun alsbald darauf hingewiesen[2]), dass bei sorgfältigerer Diskussion des Beobachtungsmaterials derartige Unstetigkeiten nicht zu Tage treten. Anfechtbarer aber noch, als der experimentelle Untergrund, welcher hiernach einigermaassen unsicher zu sein scheint, sind die Ueberlegungen, welche zur Aufsuchung derartiger „Sprünge" und ihrer theoretischen Deutung führten. Wenn wirklich die obigen Hydrate in der Lösung vorhanden wären, so würde sich doch ihr Zerfall nicht in sprungweise auftretenden Unstetigkeiten erweisen, sondern es würde, wie überall, so auch hier, eine allmähliche und durchaus kontinuirliche Aenderung des Gleichgewichtszustandes mit der Konzentration stattfinden. Ausserdem aber haben wir S. 219 gesehen, dass wenigstens bei grossen Verdünnungen nach den Forderungen des Gesetzes der chemischen Massenwirkung eine etwaige Hydratisirung des gelösten Stoffes von der Konzentration unabhängig sein muss.

Man hat nun auch nach dem Vorgange Mendelejeff's bei andern Eigenschaften[3]) der Lösungen, wie Verdünnungswärme, spezifischer Wärme, Gefrierpunkt, elektrischem Leitungsvermögen u. s. w., nach

---

[1]) O. **1.** 273 (1887).
[2]) Pickering, O. **6.** 10 (1890).
[3]) Crompton, Ch. N. **56.** 255 (1887); Pickering, Ch. N. **57.** 116 (1888); **59.** 248 (1888); **60.** 278 (1889); Soc. **57.** 64 (1890).

derartigen „Sprüngen“ gesucht und sie natürlich um so leichter gefunden, je ungenauer die betreffenden Beobachtungen waren. Von Pickering insbesondere ist „entdeckt“ worden, dass man bei zweimaliger Differentiation noch leichter und häufiger zu Unstetigkeiten gelangt, als bei Benutzung des ersten Differentialquotienten. Es braucht wohl nicht besonders betont zu werden, dass man nach wiederholter Differenzirung jeder empirisch ermittelten und daher wegen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler stets mehr oder weniger unregelmässig verlaufenden Kurve, besonders bei einigem guten Willen, auf gewisse „Sprungstellen“ stossen muss, dass man aber auf einer derartig unkritischen Verwerthung des experimentellen Materials keine Theorie der Lösungen aufbauen kann.

Gleichgewicht in starren Systemen. Die van't Hoff'sche Betrachtungsweise der „festen Lösungen“ (S. 111) und insbesondere die, wie es scheint, unzweifelhaft, wenn auch nur in sehr beschränktem Maasse vorhandene, Diffusionsfähigkeit fester Stoffe in einander legt bereits die Vermuthung nahe, dass es auch in homogenen starren Gemischen zu gegenseitiger chemischer Einwirkung und schliesslich zur Herstellung eines Gleichgewichtszustandes kommen kann. Allein es ist sehr wohl denkbar, dass häufig im festen Aggregatzustande die chemischen Prozesse mit zu grosser Langsamkeit verlaufen, als dass wir ihren Fortschritt verfolgen könnten; ein experimentelles Studium würde dann natürlich zu einer Unmöglichkeit.

An Beispielen sehr allmählich verlaufender molekularer Umwandlungen fester Stoffe fehlt es nun in der That nicht; es gehören hierzu die sogen. elastischen und thermischen „Nachwirkungen“, die wohl zweifellos in einer mehr oder weniger weitgehenden Umänderung der Molekularstruktur ihre Erklärung finden; ferner das Brüchigwerden einzelner Metalle mit der Zeit, z. B. des Zinnes in der Kälte oder bei heftigen Erschütterungen, die allmähliche Aenderung der Krystallform, der Uebergang aus dem sogen. amorphen in den krystallisirten Zustand, wie wir ihn in der „Entglasung“ kennen u. s. w. Es ist ferner Spring[1]) in einem Falle gelungen, die Herstellung eines Gleichgewichtszustandes bei der Reaktion zwischen festem Baryumkarbonat und Natriumsulfat wahrscheinlich zu machen, indem die Umsetzung zu Baryumsulfat und Natriumkarbonat aufhörte, nachdem sie zu ca. 80% sich vollzogen hatte; ebenso hört umgekehrt die gegenseitige Einwirkung von Baryumsulfat und Natriumkarbonat auf, wenn 20% des äquimolekularen Gemisches umgesetzt sind. Die Reaktion geht bereits bei energischem Schütteln der fein pulverisirten Stoffe vor sich und wird durch Anwendung starken Druckes (bis zu 6000 Atmosphären) sehr beschleunigt; ihr Fortschritt lässt sich durch Auslaugen mit Wasser und Wägung des unlöslichen Bestandtheiles ermitteln.

---

[1]) Bl. **46.** 299 (1886).

III. Kapitel.

Chemische Statik inhomogener Systeme; vollständiges Gleichgewicht.

Art der Inhomogenität. Offenbar kann die Inhomogenität eines chemischen, im Gleichgewichte befindlichen Systems nicht etwa darin bestehen, dass in einer Flüssigkeit oder in einem Gasgemische die Zusammensetzung von Punkt zu Punkt variirt, weil dann offenbar stets infolge Diffusion eine Wanderung der Materie eintreten müsste, also das System noch nicht den Gleichgewichtszustand erreicht haben würde. Die Inhomogenität wird also wesentlich nur durch Aneinanderlagerung verschiedener in sich homogener Komplexe, wie fester Salze und gesättigter Lösung, Flüssigkeits- und Dampfgemisch, fester Körper und seiner gasförmigen Dissociationsprodukte u. s. w., bedingt sein können, und nach der Anzahl jener Komplexe werden wir den Grad der Inhomogenität beurtheilen. Diese Einzelsysteme können nun natürlich gasförmig, flüssig oder fest sein. Die Zahl der festen Körper und der einander nicht lösenden Flüssigkeiten, welche bei Verschiebung des Gleichgewichtszustandes infolge der Reaktion an dem stofflichen Umsatze sich betheiligen, ist keiner Beschränkung unterworfen; jedoch wissen wir von vornherein, dass wegen der vollkommenen Mischbarkeit der Gase nur ein einziger gasförmiger Komplex zugegen sein kann.

Die verschiedenen, in sich physikalisch wie chemisch homogenen Komplexe, welche das inhomogene System bilden und sowohl ein physikalisches Gemenge, wie eine chemische Verbindung sein können, nennen wir nach dem Vorgange von W. Gibbs die „Phasen" des Systems. Wenn wir also z. B. den Gleichgewichtszustand zwischen Calciumkarbonat und seinen Zersetzungsprodukten, Kohlensäure und Calciumoxyd betrachten, so haben wir in diesem Systeme drei Phasen zu unterscheiden, von denen zwei fest ($CaCO_3$ und CaO) und eine gasförmig (CO_2) sind.

Allgemeiner Satz über den Einfluss des Massenverhältnisses. Eine ungemein reichhaltige Erfahrung hat zu folgendem, ganz allgemeinem Satze geführt: Der Gleichgewichtszustand eines inhomogenen Systems ist davon unabhängig, mit welcher Gewichtsmenge jede einzelne Phase im Systeme vertreten ist. Wenn wir also z. B., nachdem der Gleichgewichtszustand sich hergestellt hat, in dem oben erwähnten Systeme Calciumkarbonat + Calciumoxyd + Kohlensäure eine Verringerung oder Vermehrung der Gewichtsmenge vornehmen, mit welcher jede einzelne der obigen Substanzen zugegen ist, und nur dafür sorgen, dass die äusseren Bedingungen (Temperatur und Druck) sich nicht ändern, so bleibt der Gleichgewichtszustand ungestört, d. h. es ist hiermit weder in dem einen Sinne der Reaktionsgleichung, noch in dem entgegengesetzten ein Umsatz verbunden und die Zusammensetzung der einzelnen Phasen wird hiervon nicht berührt.

Folgerungen aus obigem Satze sind u. A. die bekannten Erfahrungen, wonach die Dampfspannung einer Flüssigkeit von ihrer Menge unabhängig ist, die Konzentration einer gesättigten Lösung ebenso gross ist, ob viel oder wenig von dem festen Salze zugegen ist u. s. w.

Molekulartheoretisch lässt sich der Satz etwa in folgender Weise begründen. Der Eintritt des chemischen Gleichgewichts bedeutet nicht, dass jeder chemische Umsatz aufgehört hat, sondern dass der Umsatz nach einer Richtung in jedem Augenblick und in jedem Punkte so gross ist, wie der Umsatz nach der entgegengesetzten Richtung der Reaktionsgleichung. Betrachten wir ein beliebiges Oberflächenstück, welches zwei verschiedene Phasen des Systems scheidet, so wird ein fortwährender Austausch von Molekülen an diesem Oberflächenstück stattfinden, und es werden fortwährend Moleküle durch dies Oberflächenstück herein und heraus treten. Damit Gleichgewicht bestehen bleibt, muss die Bedingung erfüllt sein, dass ebensoviel Moleküle von jeder Gattung in der einen Richtung das Oberflächenstück passiren, wie sie es in der entgegengesetzten thun. Wir haben also mit den erforderlichen Erweiterungen die gleichen Ueberlegungen anzustellen, welche uns früher (S. 45) zur Auffassung des Gleichgewichts zwischen Flüssigkeit und gesättigtem Dampf als eines *dynamischen* führten; auch hier war der Gleichgewichtszustand an die Bedingung geknüpft, dass auf jedem Oberflächenstück, welches die Flüssigkeit und ihren gesättigten Dampf scheidet, in jedem Augenblicke ebensoviel gasförmige Moleküle sich kondensiren, wie aus der Flüssigkeit verdampfen.

Die Kräfte, unter deren Einfluss der fortwährende Austausch der Moleküle zwischen zwei verschiedenen Phasen stattfindet, besitzen nun wie alle Molekularkräfte nur eine äusserst kleine Wirkungssphäre, und sinken bei messbaren Entfernungen schnell auf Null herab; es wird also jener Austausch nur infolge der von den in nächster Nähe der Trennungsfläche zweier Phasen befindlichen Molekülen ausgeübten Kräfte stattfinden, und er wird gänzlich davon unabhängig sein, ob die Ausdehnung der beiden Phasen zu beiden Seiten der Trennungsfläche gross ist oder nicht; er kann aus dem gleichen Grunde ferner weder durch die Form, noch durch die Ausdehnung der Trennungsfläche beeinflusst werden. Dies bedeutet aber nichts anderes, als dass *der Gleichgewichtszustand von dem Massenverhältniss der einzelnen Phasen unabhängig ist.*

Vollständiges heterogenes Gleichgewicht. Zu den einfachsten Gleichgewichtsfällen gehören die sogen. „physikalischen“, nämlich diejenigen zwischen zwei verschiedenen Aggregatzuständen eines einheitlichen Stoffes, z. B. zwischen Eis und flüssigem Wasser, zwischen flüssigem Wasser und Wasserdampf, zwischen Eis und Wasserdampf, wo also die Reaktion, bezüglich deren Gleichgewicht eingetreten ist, im Schmelzen eines festen Körpers, im Verdampfen einer Flüssigkeit oder im Verdampfen eines festen Körpers (Sublimation) besteht. Die Verhältnisse liegen hier sehr einfach; einem bestimmten äusseren Drucke entspricht ein bestimmter Temperaturpunkt, bei welchem die beiden Systeme neben einander bestehen können; so sind Eis und Wasser bei 0^0 unter Atmosphärendruck, flüssiges Wasser und Wasserdampf von Atmosphärendruck bei 100^0 u. s. w. koexistent. Aendern wir den

äusseren Druck bei konstant gehaltener Temperatur, oder die Temperatur bei konstant gehaltenem äusseren Drucke, so geht die Reaktion vollständig in dem einen oder andern Sinne vor sich. Man ist also bezüglich dieser Gleichgewichtszustände vollkommen orientirt, wenn man die Abhängigkeit des Druckes, bei dem die betreffenden zwei Aggregatzustände neben einander beständig sind, von der Temperatur, d. h. die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom äusseren Druck und die Dampfspannungskurve des flüssigen oder festen Stoffes ermittelt.

Mit diesen Reaktionen mehr physikalischer Natur steht nun eine Anzahl rein chemischer Natur in völliger Analogie, nämlich alle diejenigen, welche mit den obigen die Eigenthümlichkeit gemein haben, dass bei isotherm verlaufender Reaktion jede der Phasen zwar ihre Masse, aber nicht ihre Zusammensetzung ändert. Bei allen derartigen Reaktionen gilt das gleiche, wie bei obigen physikalischen; die sämmtlichen Phasen des Systems sind bei gegebenem äusseren Drucke nur bei einem bestimmten Temperaturpunkte koexistent, und unter allen anderen Bedingungen geht die Reaktion vollständig, d. h. bis zum Verbrauch einer der Phasen, in dem einen oder andern Sinne vor sich. Die Analogie erstreckt sich auch darauf, dass in beiden Fällen eine entsprechende Beziehung zwischen Druck und Temperatur im Gleichgewichtszustande und der mit der Reaktion verbundenen Wärmetönung und Volumänderung besteht, wie man mittelst eines Kreisprozesses, ähnlich wie früher (S. 42) die Beziehung zwischen Dampfspannung und Verdampfungswärme abgeleitet wurde, ermitteln kann und wovon im Kapitel „Thermochemie“ eingehender die Rede sein wird. Nach dem Vorgange von Planck[1]) wollen wir derartige Reaktionen „nackte“ und nach dem Vorgange von Roozeboom[2]), dessen vielseitige experimentelle Untersuchungen im höchsten Maasse zur Klärung der Fragen beigetragen haben, das Gleichgewicht ein „vollständiges heterogenes“ nennen.

Ein vollständiges Gleichgewicht ist z. B. dasjenige zwischen Calciumkarbonat und seinen Zersetzungsprodukten. Einer bestimmten Temperatur entspricht ein und nur ein Druck, bei welchem die drei im Sinne der Reaktionsgleichung auf einander wirkenden Stoffe

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

neben einander existiren können. Denken wir uns das Calciumkarbonat auf dem Boden eines Cylinders befindlich, in welchem ein Stempel luftdicht schliessend verschiebbar ist, so wird, wenn wir das Volum durch Heben des Stempels vergrössern, die Reaktion im Sinne obiger Gleichung von links nach rechts, und wenn wir das Volum durch Senken des Stempels verkleinern, im Sinne obiger Gleichung von rechts nach links vor sich gehen. Nur bei einem bestimmten, von aussen auf den Stempel ausgeübten Druck, der sogenannten „Dissociationsspannung“ besteht Gleichgewicht; machen wir den äusseren Druck — immer bei konstant erhaltener Temperatur — nur ein Geringes kleiner, so geht die Reaktion von links nach rechts bis zum Verbrauch des Calciumkarbonats, also vollständig vor sich; machen wir den äus-

---

[1]) Wied. A. **31.** 189 (1887).
[2]) R. 1884 bis 1890.

seren Druck um ein Geringes grösser, so erfolgt umgekehrt völlige Vereinigung der Kohlensäure mit dem Calciumoxyd im Sinne der Gleichung von rechts nach links. Keine der Phasen ändert, während die Reaktion unter konstant bleibendem Gleichgewichtsdruck und bei konstanter Temperatur vor sich geht, ihre Zusammensetzung, was die nothwendige Vorbedingung dafür ist, dass eben die Reaktion überhaupt unter konstantem Gleichgewichtsdruck vor sich gehen kann.

Aus der Eigenthümlichkeit der nackten Reaktionen, bei konstanter Temperatur ohne Veränderung der Zusammensetzung oder sonstigen Beschaffenheit der einzelnen Phasen, also nur unter Aenderung ihrer Gesammtmasse vor sich zu gehen, folgt ganz allgemein, dass, da einer gegebenen Zusammensetzung nur ein einziger äusserer Druck entsprechen kann, zu jeder bestimmten Temperatur ein und nur ein Gleichgewichtsdruck gehört. Und damit ist der Weg, welcher bei experimenteller Untersuchung spezieller Fälle vollständiger Gleichgewichtszustände beschritten werden muss, klar vorgezeichnet; wir sind vollkommen über einen solchen orientirt, wenn wir für jede Temperatur den dazugehörigen Druck, unter welchem die verschiedenen Phasen koexistent sind, und die Zusammensetzung der einzelnen Phasen ermitteln. Letztere bleibt zuweilen, wie beim Systeme $CaCO_3 + CaO + CO_2$ der Fall war, bei Temperaturänderung selber ungeändert, häufig aber auch nicht. Betrachten wir etwa als Beispiel für letzteren Fall den Gleichgewichtszustand zwischen einem festen Salze, seiner gesättigten wässerigen Lösung und Wasserdampf, wo auch als Kennzeichen des vollständigen Gleichgewichts die drei Phasen bei bestimmter Temperatur nur bei einem Druck, nämlich dem Dampfdrucke der gesättigten Lösung, koexistent sind und die isotherm verlaufende Reaktion (Verdampfen von Wasser und Ausfällen von Salz oder umgekehrt) keine Aenderung der Zusammensetzung einer der Phasen im Gefolge hat, wo aber mit der Temperatur infolge der veränderten Löslichkeit des Salzes die Zusammensetzung der flüssigen Phase (Lösung) variirt.

Gibbs'sche Phasenregel. Für die vollständigen heterogenen Gleichgewichte ist von Gibbs auf theoretischem Wege ein sehr merkwürdiges Gesetz entdeckt worden, welches durch spätere experimentelle Forschungen durchgehends bestätigt und als sicherer Führer bei Untersuchung spezieller Fälle zu dienen geeignet ist. Wir formuliren dasselbe in folgender Weise: Es bedarf mindestens des Zusammenbringens von n verschiedenen Molekülgattungen, um ein aus n + 1 verschiedenen Phasen bestehendes vollständiges heterogenes Gleichgewicht aufbauen zu können. Um das vollständige Gleichgewicht

$$\underset{\text{flüssig}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{Dampf}}{H_2O}$$

herzustellen, bedarf es nur einer Molekülgattung (H_2O), entsprechend dem Umstande, dass es aus zwei Phasen besteht; um das vollständige Gleichgewicht zwischen Calciumkarbonat und seinen Zersetzungsprodukten aufzubauen (drei Phasen), bedürfen wir mindestens zweier Molekülgattungen, nämlich CO_2 und CaO; durch Zusammenbringen von Salz und Wasser können wir die drei Phasen des vollständigen Gleichgewichts

zwischen festem Salz, seiner Lösung und dem Dampfe der letzteren herstellen u. s. w. Das Gleichgewicht wird hingegen unvollständig, d. h. der Fortschritt der Reaktion ist mit einer Aenderung des Gleichgewichtsdruckes verbunden, wenn z. B. zwei Molekülgattungen in nur zwei Phasen reagiren; lassen wir etwa ein Gemisch von Wasser und Alkohol verdampfen, so ändert sich die Maximaltension des Gemisches trotz konstant erhaltener Temperatur mit dem Fortschritte der Reaktion; letztere würde eine „nackte“ werden, wenn wir Wasser ausfrieren liessen und so eine dritte Phase dem Systeme beigesellten.

Der Beweis der Phasenregel lässt sich in einfacherer Weise, als von Gibbs[1]) geschehen, etwa folgendermaassen erbringen. Das betrachtete heterogene System möge aus y Phasen bestehen, zu deren Aufbau wir mindestens n verschiedener Molekülgattungen bedürfen. Wir greifen eine Phase heraus, in welcher sämmtliche n Molekülgattungen zugegen sind und deren es immer wenigstens eine geben wird; in jeder flüssigen Phase z. B. muss ja, weil jeder Molekülgattung eine bestimmte, wenn auch häufig unmessbar kleine Löslichkeit zukommt, jede einzelne, wenn auch vielleicht in unwägbarer Menge vertreten sein, und dasselbe gilt von der gasförmigen Phase des Systems, weil jede Molekülgattung eine Dampftension endlicher Grösse besitzt. Die Konzentrationen (Anzahl g-Mol. pro Liter) der n Molekülgattungen mögen in der herausgegriffenen Phase $c_1 c_2 \ldots c_n$ betragen. Die Zusammensetzung der Phase ändert sich in ganz bestimmter eindeutiger Weise, wenn wir die äusseren Bedingungen des Systems, nämlich Temperatur T und Druck p und natürlich auch, wenn wir die Konzentrationen der einzelnen Molekülgattungen ändern; es muss also eine Gleichung existiren, welche $c_1, c_2, \ldots c_n$, p, T mit einander so verknüpft, dass mit einer Variation einer dieser Grössen eine Variation der übrigen verknüpft ist. Wir erhalten somit

$$F_1\ (c_1, c_2, \ldots c_n, p, T) = 0,$$

wenn wir unter F_1 das Symbol einer beliebigen Funktion der betrachteten Variabeln verstehen.

Nun ist aber auch durch die Zusammensetzung einer Phase die aller übrigen eindeutig bestimmt, die mit ihr im Gleichgewicht sein können; alle Phasen, die mit der ersten im Gleichgewicht sind, müssen es ja auch unter einander sein, und dies ist eben nur bei ganz bestimmten Konzentrationsverhältnissen möglich; beispielsweise ist ja evident, dass durch den Zustand einer flüssigen Phase die Zusammensetzung der damit in Berührung befindlichen gasförmigen gegeben ist. So folgt denn, dass auch die Zusammensetzung aller übrigen Phasen bestimmte eindeutige Funktionen der gleichen Variabeln sind, von welchen die der herausgegriffenen Phase abhing, und dass also für jede einzelne Phase eine Zustandsgleichung von der Form

$$F\ (c_1, c_2, \ldots c_n, p, T) = 0$$

existiren muss; derartige Zustandsgleichungen erhalten wir ebensoviel, als Phasen in unserem System vorhanden sind, nämlich y.

Die Zahl der Variabeln $c_1, c_2 \ldots c_{n_1}$, p, T beträgt nun aber n + 2;

---

[1]) Trans. of the Connecticut Acad. III. 108 u. 343 (1874 bis 78).

damit sie durch die Zustandsgleichungen, y an der Zahl, eindeutig bestimmt werden, müssen wir ebensoviel Gleichungen wie Variable besitzen, d. h. es muss sein:

$$y = n + 2.$$

Dies besagt aber: Wenn n Molekülgattungen in n + 2 Phasen reagiren, so ist ein Gleichgewichtszustand zwischen ihnen nur bei eindeutig bestimmten Bedingungen der Temperatur und des Druckes und nur bei ganz bestimmten Konzentrationsverhältnissen der einzelnen Phasen möglich.

Es ist so für die Koexistenz der n + 2 Phasen ein singulärer Punkt, der „Uebergangspunkt“, festgelegt, dessen Eigenthümlichkeiten wir alsbald näher kennen lernen werden.

Damit ein vollständiges Gleichgewicht besteht, d. h. für ein endliches Intervall zu jedem Werthe der Temperatur T ein Werth des Gleichgewichtsdruckes p und natürlich auch eine ganz bestimmte Zusammensetzung der einzelnen Phasen gehört, müssen wir eine Gleichung weniger besitzen, als Variable vorhanden sind, d. h. es muss sein:

$$y = n + 1.$$

Dies ist aber nichts anderes als die Phasenregel; denn dies Resultat sagt aus, dass in einem vollständigen Gleichgewicht eine Phase mehr vorhanden sein muss, als die Zahl der reagirenden Molekülgattungen beträgt.

Wenn schliesslich

$$y < n + 1,$$

so bleiben bei gegebenen äusseren Bedingungen der Temperatur und des Druckes $c_1, c_2 \ldots c_n$ und somit die Zusammensetzung aller Phasen mehr oder weniger unbestimmt; wir haben ein unvollständiges Gleichgewicht vor uns.

Die Betrachtung der vollständigen heterogenen Gleichgewichtszustände wird den Gegenstand dieses Kapitels, diejenige der unvollständigen den des folgenden Kapitels bilden.

Uebergangspunkt. Zu den Bedingungen des vollständigen Gleichgewichtes gehörte es, dass während eines endlichen Temperaturintervalles zu jedem Temperaturpunkte ein bestimmter Druckwerth gehört, bei welchem sämmtliche Phasen des Systems koexistent sind; dies Temperaturintervall ist immer ein begrenztes infolge des Umstandes, dass plötzlich eine der Phasen aufhört, existenzfähig zu sein und aus dem Systeme verschwindet. Wenn wir z. B., um den denkbar einfachsten Fall zu nehmen, das Gleichgewicht

$$\underset{\text{flüssig}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{gasf.}}{H_2O}$$

bei verschiedenen Temperaturen untersuchen, so können wir einerseits nach obenhin die Messungen des Dampfdruckes des flüssigen Wassers nur bis zur kritischen Temperatur verfolgen, und ebenso wird bei niederer Temperatur die Untersuchung unterbrochen, wenn wir bis zum Gefrierpunkte des Wassers (wie er dem Dampfdruck daselbst entspricht) angelangt sind, wo ebenfalls das flüssige Wasser (ausser im labilen Zu-

stande als unterkühlte Flüssigkeit) aufhört, existenzfähig zu sein. Häufig erscheint aber eine andere Phase an Stelle der verschwundenen; so im letzteren Falle, wo wir zu dem neuen vollständigen Gleichgewichte

$$\underset{\text{fest}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{gasf.}}{H_2O}$$

gelangen (Sublimation des Eises).

Den Temperaturpunkt, wo eine Phase eines vollständigen heterogenen Gleichgewichtes verschwindet und eine andere an ihre Stelle tritt, bezeichnen wir als Uebergangspunkt; im Uebergangspunkte selber sind dann bei dem Drucke, welcher zu ihm gehört, neben den übrigen die im Verschwinden und die im Erscheinen begriffene Phase koexistent; da nun vor dem Uebergangspunkte von n Molekülgattungen n + 1 verschiedene Phasen gebildet wurden, so führen im Uebergangspunkte selber n + 2 Phasen, die natürlich wiederum alle einzeln aus den gleichen n Molekülgattungen zusammensetzbar sind, eine singuläre Existenz. Um zu einem tieferen Verständniss dieser Verhältnisse, deren allgemeine Bedeutung in die Augen springt, zu gelangen, seien im Folgenden einige spezielle Fälle betrachtet.

Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Phasen des Wassers. Den Uebergangspunkt, in welchem aus dem System flüssiges Wasser-Wasserdampf die flüssige Phase verschwindet, um durch die feste (Eis) ersetzt zu werden, können wir leicht bestimmen; Wasser gefriert unter Atmosphärendruck bei 0^0, unter seinem Dampfdrucke jedoch, der gegen den Atmosphärendruck sehr klein ist, bei $-0{,}0075^0$, weil durch Verminderung des Druckes um eine Atmosphäre der Gefrierpunkt um soviel heruntergedrückt wird (S. 53). Der Druck, der dem Uebergangspunkte entspricht, ergibt sich aus Regnault's Dampfdrucktabellen zu 4,567 mm. Unter diesen Bedingungen der Temperatur und des Druckes und nur unter diesen sind also die drei Phasen Eis, flüssiges Wasser und Wasserdampf koexistent.

Zur anschaulichen Betrachtung des hier vorliegenden, denkbar einfachsten Falles sowohl wie bei Behandlung komplizirterer Gleichgewichtsverhältnisse bedient man sich mit Vortheil einer graphischen Darstellung, welche die Abhängigkeit der Beschaffenheit des Gleichgewichtszustandes von den äusseren Bedingungen der Temperatur und des Druckes übersichtlich erkennen lässt[1]). In einem Koordinatensystem, dessen Abscisse die Temperatur T (am rationellsten in absoluter Zählung) und dessen Ordinate den Druck p darstellt, zeichnen wir die Kurven ein, längs welcher zwei verschiedene Phasen des Wassers koexistent sind; wir wollen sie die Grenzkurven des betrachteten Systems nennen. Allgemein wird, wenn wir ein aus einer Anzahl Phasen bestehendes System vor uns haben, zu deren Aufbau n verschiedene Molekülgattungen erforderlich sind, die Bedeutung der Grenzkurven die sein, dass unter den durch sie eindeutig bestimmten Bedingungen des Druckes und der Temperatur n + 1 verschiedene Phasen neben einander beständig sind.

Für Wasser sind natürlich diese Grenzkurven gut bekannt und wir übersehen sofort, dass es deren drei geben muss, auf denen je

---

[1]) Roozeboom, O. 2. 474 (1889).

eins der drei Phasenpaare, die aus den drei Aggregatzuständen des Wassers kombinirbar sind, koexistiren können. Man gelangt so zu der Figur 15 gezeichneten Kurventafel; auf der Kurve OA sind flüssiges Wasser und Wasserdampf koexistent; es ist dies also die Dampfspannungskurve, die ja besonders im anfänglichen Verlaufe wohl bekannt ist und bei T = 273 + 364,3, der kritischen Temperatur des Wassers, ihr oberes Ende findet. Unter den dem Punkte O entsprechenden Bedingungen, die wir soeben zu T = 273 — 0,0075 und p = 4,567 mm bestimmt haben, gefriert das Wasser; die Fortsetzung von OA, die Grenzkurve OB, stellt demgemäss die Bedingungen dar, unter denen Eis und Wasserdampf koexistent sind, sie ist die Dampfspannungskurve des Eises. Experimentell hat sie sich wegen der Kleinheit der Dampftension des erstarrten Wassers nur ein kleines Stück von O abwärts verfolgen lassen; aber wir können nach der kinetischen Auffassung der Eigenschaften der Materie mit grosser Sicherheit vorhersagen, dass sie in den Nullpunkt unseres Koordinatensystems einmündet, dass also erst beim absoluten Nullpunkte der Temperatur der Dampfdruck des Eises gleich Null wird und dass erst hier Wasserdampf (wie jedes Gas) aufhört, existenzfähig zu sein.

Fig. 15.

Die Grenzkurve OC repräsentirt schliesslich die Bedingungen der Koexistenz von Wasser und Eis. Da Wasser unter Volumzunahme gefriert, so sinkt der Schmelzpunkt des Eises mit zunehmendem Druck und zwar um 0,00752° pro Atm., also nur relativ sehr wenig (S. 52); da ausserdem die Schmelzpunkterniedrigung (wenigstens bei nicht zu hohen Drucken) dem äusseren Drucke proportional ist, so stellt OC eine zur p-Axe in kleinem Winkel geneigte Grade dar. Wir kennen auch hier vom Verlauf der Kurve nur ein beschränktes Stück von O an, können aber wohl mit grosser Sicherheit vermuthen, dass OC im weiteren Verlaufe gegen die p-Axe sich konvex krümmen und sie erst im Unendlichen asymptotisch berühren wird.

Der Punkt O, in welchen die drei Grenzkurven einmünden und demgemäss alle drei Phasen koexistent sind, ist also ein ganz singulärer Punkt der (pT)-Fläche, nämlich der vorher definirte „Uebergangspunkt“. Je nach der Zahl der Grenzkurven, die in ihm zusammenstossen, nennen wir ihn einen dreifachen, vierfachen u. s. w. oder Tripel-, Quadrupel- u. s. w. Punkt. In unserem Falle ist also O ein Tripelpunkt.

Die Grenzkurven sind natürlich diejenigen des vollständigen Gleichgewichts; befinden wir uns auf einem Punkte einer der Kurven und ändern Druck und Temperatur in anderer Weise, als ihrem Verlaufe entspricht, so geht eine „nackte Reaktion“ vor sich, indem je nach Umständen eine der beiden Phasen verschwindet. Die Grenzkurven theilen ferner die (pT)-Ebene in drei Felder, von denen jedes dem Existenz-

bereiche einer der drei Phasen entspricht. Hiermit ist jedoch nicht gesagt, dass ausserhalb desselben die betreffende Phase gar nicht bestehen kann. Es ist z. B. tropfbar flüssiges Wasser auch bei Temperaturen und Drucken bekannt, die unterhalb des Punktes 0 liegen. Allein die Existenz des flüssigen Wassers ist hier eine labile, es befindet sich hier im unterkühlten Zustande. Dasselbe gilt für den Wasserdampf, den wir ja ebenfalls bei Temperaturen und Drucken kennen, wo er nach dem Verlaufe der Grenzkurven sich bereits verflüssigt haben sollte. Diese labilen Zustände spielen überhaupt in der Natur eine viel grössere Rolle, als man früher geglaubt hat; es hat sich wiederholt herausgestellt, dass sehr beständige Stoffe, besonders solche im festen Aggregatzustande, in einem einer unterkühlten Flüssigkeit vergleichbaren Zustande sich befinden, also nach den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts bereits der Existenzberechtigung beraubt sind. Wir dürfen eben mit der Bezeichnung „labil" keineswegs den Begriff verbinden, als ob das System nur eines leichten Anstosses bedürfe, um in die stabilere Form überzugehen.

Hieraus erklärt es sich auch, warum für eine vierte, uns wohlbekannte Modifikation des Wassers, nämlich das Knallgas, kein Platz in der (pT)-Ebene, wenigstens nicht in dem von uns in Betracht gezogenen Gebiete, übrig bleibt. Knallgas führt nämlich bei den gewöhnlichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes genau so wie unterkühltes Wasser eine labile Existenz, indem es durch mancherlei Anstoss, z. B. durch geeignete Steigerung der Temperatur eines Punktes, in die stabile Form des Wassers übergeführt werden kann. Wir werden später auf ganz anderem Wege gleichfalls zu dem Resultate gelangen, dass das System $2H_2 + O_2$ unter den gewöhnlichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes keineswegs im Gleichgewichte sich befindet, obwohl es scheinbar beliebig lange unverändert aufbewahrt werden kann.

Sehr beachtenswerth ist ferner folgender Umstand. Man gehe bei konstantem Volumen auf der Kurve OA abwärts, indem man dem in einem Gefäss eingeschlossenen System Wasser + Wasserdampf Wärme entzieht. Bei O angelangt gefriert das Wasser und es hängt ersichtlich von dem Massenverhältniss der Phasen ab, welche von ihnen, die flüssige oder die gasförmige, bei weiterem Abkühlen verschwindet, ob man also bei weiterer Wärmeentziehung auf Kurve OB oder OC weiter gelangt. Ist die Ausdehnung der gasförmigen Phase gross genug, so gefriert alles Wasser und wir gelangen auf Kurve OB; ist hingegen das Volum des flüssigen Wassers gross genug im Vergleich zu der gasförmigen Phase, so kann bei der durch das Gefrieren eintretenden Volumzunahme und damit verbundenen Drucksteigerung aller Wasserdampf kondensirt und der Schmelzpunkt stark erniedrigt werden, so dass wir auf Kurve OC gelangen.

Gleichgewicht zwischen Wasser und Schwefeldioxyd. Die soeben besprochenen Systeme liessen sich alle aus einer einzigen Molekülgattung (H_2O) aufbauen. Als weiteres, bereits sehr viel komplizirteres Beispiel vollständiger heterogener Gleichgewichte wählen wir die von Roozeboom[1]) sehr eingehend durchgeführte Untersuchung der

---

[1]) O. **2.** 450 (1889).

durch Zusammentritt von H_2O und SO_2, also von zwei Molekülgattungen gebildeten Systeme. Wir tragen wiederum in einem Koordinatensysteme die Kurven ein, längs deren vollständiges Gleichgewicht stattfindet. Da wir hier zwei Molekülgattungen zusammentreten lassen, so müssen nach der Gibbs'schen Phasenregel auf den Grenzkurven drei verschiedene Phasen neben einander beständig und nur in singulären Punkten kann die Koexistenz von vier Phasen möglich sein. In der Nähe des Punktes L (Fig. 16) können durch geeignetes Zusammenbringen von SO_2 und H_2O folgende vier homogene Systeme dargestellt werden. 1. Das feste Hydrat $SO_2 . 7H_2O$, welches durch Abkühlen einer an SO_2 reichen wässerigen Lösung leicht zum Ausscheiden gebracht werden kann. 2. Eine Lösung von SO_2 in Wasser, die wir durch das Symbol fl$(H_2O + x\, SO_2)$ bezeichnen wollen, worin x die Anzahl g-Moleküle, die auf ein Molekül H_2O (18 g) in der Lösung vorhanden sind, bedeutet und wegen des Ueberschusses des Wassers in der Lösung kleiner als 1 ist. 3. Eine Lösung von Wasser in flüssiger schwefliger Säure, die wir entsprechend durch das Symbol fl$(SO_2 + y\, H_2O)$ bezeichnen wollen, wo also y ebenfalls kleiner als 1 ist. 4. Ein aus SO_2 und H_2O zusammengesetztes Gasgemisch, welches wir durch das Symbol gasf$(SO_2 + z\, H_2O)$ ausdrücken wollen.

Fig. 16.

Längs der Kurve LE sind die drei Phasen fl$(H_2O + x\, SO_2)$, fl$(SO_2 + y\, H_2O)$, gasf$(SO_2 + z\, H_2O)$ koexistent; die beiden ersteren sind gebildet aus zwei Flüssigkeiten, Wasser und schwefliger Säure, die sich gegenseitig nicht in allen Verhältnissen mischen, sondern nur theilweise lösen, ähnlich wie z. B. Wasser und Aether, und zwar entspricht x der Löslichkeit der schwefligen Säure in Wasser und y der Löslichkeit des Wassers in der schwefligen Säure. Beide Löslichkeiten ändern sich mit der Temperatur und zur genaueren Kenntniss obigen Gleichgewichts müssten sie natürlich für eine Anzahl Temperaturpunkte bestimmt werden, was bis jetzt noch nicht geschehen ist. Die gasförmige Phase besteht aus dem Dampfe, den die beiden Flüssigkeiten entsenden, und der Druck p, der zu den einzelnen Punkten der Grenzkurve LE gehört, ist der Dampfdruck der beiden Flüssigkeiten bei der entsprechenden Temperatur. Die Werthe von z hat Roozeboom nicht bestimmt, allein es sei hier darauf hingewiesen, dass man mittelst der van't Hoff'schen Dampfdruckformel aus den gegenseitigen Löslichkeiten und den bekannten Dampftensionen der reinen Lösungsmittel den Druck p und die Zusammensetzung der gasförmigen Phase und somit auch die Werthe von z wenigstens annähernd berechnen könnte.

Kühlen wir das soeben besprochene System bei konstant erhaltenem Volum ab, so gelangen wir (bei geeignetem Massenverhältniss

der einzelnen Phasen) auf die Kurve LD; die wässerige Lösung von schwefeliger Säure verschwindet und es erscheint dafür das feste Hydrat $SO_2 . 7 H_2O$, während die anderen beiden Phasen fl $(SO_2 + y H_2O)$ und gasf $(SO_2 + z H_2O)$ erhalten bleiben. Die Werthe von y und z sind nicht gemessen worden; der Druck p der gasförmigen Phase (Dissociationsspannung des festen Hydrats in Gegenwart gesättigter wässeriger Schwefeldioxydlösung), welcher von dem gegenseitigen Mengenverhältniss der festen und flüssigen Phase natürlich unabhängig ist, besitzt für die danebenstehenden Temperaturen T folgende Werthe:

T	p	T	p
$273 + 0{,}1^0$	113,1 cm Hg	$273 + 11{,}0^0$	170,1 cm Hg
$273 + 3{,}05^0$	127,0 „ „	$273 + 11{,}9^0$	176,2 „ „
$273 + 6{,}05^0$	141,9 „ „	$273 + 12{,}1^0$	177,3 „ „
$273 + 9{,}05^0$	158,2 „ „		

Von der Kurve DL ausgehend können wir durch Druck und Temperaturerhöhung bei geeignetem Massenverhältniss der drei Phasen in L die gasförmige Phase zum Verschwinden bringen und dafür eine wässerige Lösung von schwefliger Säure auftreten lassen. Wir gelangen so zu dem System: festes Hydrat $SO_2 . 7 H_2O$, fl $(H_2O + x SO_2)$, fl $(SO_2 + y H_2O)$, in welchen also das Hydrat neben seinem geschmolzenen Produkte, nämlich den gegenseitigen gesättigten Lösungen von Wasser und Schwefeldioxyd im Gleichgewicht sich befindet. Unter dem Drucke von 177,3 cm liegt der Schmelzpunkt des Hydrats bei $T = 273 + 12{,}1^0$; mit dem Drucke steigt er an und liegt bei einem Drucke von 20 Atmosphären bei $12{,}9^0$ und von 225 Atmosphären bei $17{,}1^0$. Da er dem Drucke ziemlich proportional ansteigt und zwar bei dieser enormen Druckänderung immerhin nur um wenige Grade, so ist die Grenzkurve LX eine nach rechts hin wenig geneigte Linie. Die Werthe von x und y, d. h. die gegenseitigen Löslichkeiten von Wasser und schwefliger Säure sind nicht bekannt; sie dürften übrigens von den entsprechenden der Kurve LE nicht sehr verschieden sein, weil die gegenseitige Löslichkeit zweier Flüssigkeiten mit dem Drucke sich nur wenig ändert.

Ausgehend von den Systemen der Kurven LE oder LX können wir durch Abkühlung entweder auf die bereits besprochene Kurve LD oder bei geeignetem Massenverhältniss der einzelnen Phasen auf die Kurve LB gelangen. Hier sind die Phasen festes Hydrat $SO_2 . 7 H_2O$, fl $(H_2O + x SO_2)$ und gasf $(SO_2 + z H_2O)$ im Gleichgewichte; wir haben also ein aus dem festen Hydrate, seiner gesättigten Lösung in Wasser und dem von dieser entsendeten Dampfe gebildetes System vor uns. Die Konzentration der gesättigten Lösung hat bei den daneben stehenden Temperaturen folgende Werthe:

T	$x \frac{6400}{18}$	T	$x \frac{6400}{18}$
$273 + 0^0$	10,4	$273 + 7^0$	17,4
$273 + 2$	11,8	$273 + 8$	19,1
$273 + 4$	13,5	$273 + 10$	23,6
$273 + 6$	16,1	$273 + 12{,}1$	31,0

Die Zahlen bedeuten Theile SO_2 auf 100 Theile H_2O; sie sind also mit $\frac{18}{6400} = \frac{1}{355,5}$ (64 = Molekulargewicht von SO_2, 18 = Molekulargewicht von Wasser) zu multipliziren, um die Werthe von x (Zahl der Moleküle SO_2 auf 1 Molekül Wasser) zu erhalten. Die Dampfdrucke p der gesättigten Lösung betragen:

T	p	T	p
273 — 6°	13,7 cm Hg	273 + 4,45°	51,9 cm Hg
273 — 4	17,65 „ „	273 + 6,00	66,6 „ „
273 — 3	20,1 „ „	273 + 8,40	92,6 „ „
273 — 2,6	21,15 „ „	273 + 10,00	117,7 „ „
273 — 2	23,0 „ „	273 + 11,30	150,3 „ „
273 — 1	26,2 „ „	273 + 11,75	166,6 „ „
273 — 0	29,7 „ „	273 + 12,10	177,3 „ „
273 + 2,8	43,2 „ „		

In dem Punkte L münden somit vier Grenzkurven ein; während in jedem anderen Punkte der Kurven immer nur je drei Phasen koexistent sind, bestehen in diesem und nur in diesem folgende vier Phasen neben einander:

Festes Hydrat $SO_2 . 7 H_2O$;
Wässerige Lösung von SO_2 vom Gehalte ($H_2O + 0,087\ SO_2$);
Lösung von H_2O in flüssigem SO_2 ($SO_2 + y\ H_2O$);
Gasgemisch von SO_2 und H_2O ($SO_2 + z H_2O$).

Da alle diese Systeme einzeln aus den beiden Molekülgattungen SO_2 und H_2O aufgebaut werden können, so wird während eines endlichen Temperaturintervalles vollständiges Gleichgewicht nach der Phasenregel immer nur für je drei dieser Systeme bestehen; alle vier sind nur im Uebergangspunkte L, der also hier ein Quadrupel- oder vierfacher Punkt ist, koexistent, und zwar liegt er bei

$$T = 273 + 12,1^0 \text{ und } p = 177,3 \text{ cm.}$$

Die Werthe von y und z für den Punkt L hat Roozeboom nicht bestimmt; wir können aber auf folgenden Wegen uns einen Begriff von ihrer Grösse machen.

Der Druck im Gasgemisch $SO_2 + z H_2O = 177,3$ cm setzt sich zusammen aus den Partialdrucken der einzelnen Gase; der Partialdruck des Wasserdampfes ist nun, da im Uebergangspunkte eine wässerige Lösung von SO_2 zugegen ist, gleich dem Partialdrucke des reinen Wassers bei der betreffenden Temperatur (12,1°), 1,05 cm, vermindert um die Erniedrignng, welche er durch das Auflösen von 0,087 Molekülen SO_2 auf ein Molekül Wasser erfahren hat, und die nach dem van't Hoff'schen Dampfdruckgesetze $1,05 \times 0,087$ cm ausmacht. Der Partialdruck des Wassers beträgt also rund 0,9 cm und derjenige des Schwefeldioxyds $177,3 - 0,9 = 176,4$ cm. Hiermit ist der Werth von $z = \frac{0,9}{176,4} = 0,0051$ bestimmt. Die Konzentration y des Wassers im

Schwefeldioxyd finden wir ebenfalls mittelst des Gesetzes der molekularen Dampfdruckerniedrigung. Reines flüssiges Schwefeldioxyd besitzt nach Regnault bei 12,1° einen Dampfdruck von 185 cm; da der Partialdruck des an Wasser gesättigten Schwefeldioxyds, wie es im Punkte L zugegen ist, aber nur 176,4 beträgt, so müssen, um die Erniedrigung von 8,4 cm hervorzubringen, $\frac{8,4}{176} = 0,05$ Moleküle Wasser auf 1 Molekül SO_2 gelöst sein, welche Zahl dem Werthe von y entspricht.

Die Gleichgewichtsdrucke des Systems $SO_2 . 7 H_2O$, fl $(H_2O + x\ SO_2)$, gasf. $(SO_2 + 7 H_2O)$, welche durch die Kurve LB gegeben sind, wurden, wie oben mitgetheilt, bis zu — 6° Celsiustemperatur gemessen; allein vom Punkte B an, welcher der Temperatur — 2,6° und dem Drucke 21,1 cm entspricht, ist dies System bereits im labilen Zustande, indem bei Auftreten von Eis sofort die flüssige Phase verschwindet und völlig zu Eis und festem Hydrat erstarrt. Anstatt auf BA, die labile Fortsetzung der Kurve LB, welche in der Figur 16 punktirt gezeichnet ist, gelangt man auf die Kurve BC, welche dem aus 3 Phasen: festes Hydrat, Eis, gasf$(SO_2 + z H_2O)$, gebildeten Systeme entspricht. Die Dampfdrucke eines Gemisches von festem Hydrat und Eis sind folgende:

T	p	T	p
273 — 2,6°	21,15 cm Hg	263 — 6°	17,7 cm Hg
273 — 3	20,65 „ „	273 — 8	16,0 „ „
173 — 4	19,35 „ „	273 — 9	15,0 „ „

Sie sind also nicht unbeträchtlich grösser, als wenn das System unterkühlt, d. h. die Erstarrung der wässerigen Lösung von SO_2 nicht eingetreten ist, was auch aus der Kurvenzeichnung direkt ersehen werden kann. Das vom festen Hydrat und Eis entsandte Gasgemisch besteht natürlich aus SO_2 und H_2O; der Partialdruck des Wasserdampfes ist, da Eis zugegen ist, einfach gleich der Dampftension des Eises bei den entsprechenden Temperaturen und kann den Tabellen Regnault's direkt entnommen werden, woraus sich die Werthe für z ergeben[1]). Er ist übrigens im Vergleich zum Gesammtdruck sehr klein.

Auf der Kurve BF sind Eis, wässerige Lösung von schwefliger Säure und das gasförmige Gemisch $(SO_2 + z H_2O)$ existenzfähig. Die zusammengehörigen Werthe des Druckes und der Temperatur sind dadurch bestimmt, dass der Druck zunächst die Konzentration der schwefligen Säure und die Konzentration wiederum die Erniedrigung des Gefrierpunktes des Wassers bedingt. Für kleine Drucke, also geringe Konzentration der schwefligen Säure, nähert sich die Kurve dem Gefrierpunkte des reinen Wassers T = 273°.

Auf der Kurve BZ schliesslich ist das feste Hydrat, Eis und der Schmelzfluss beider, eine wässerige Lösung von schwefliger Säure,

[1]) Roozeboom hat diesen Schluss nicht gezogen, doch scheint mir seine Berechtigung ausser Zweifel.

existenzfähig. Da das Schmelzen mit einer Volumverminderung verbunden ist, so muss die Kurve rückläufig sein, ist aber im Uebrigen nicht näher untersucht worden.

Der Punkt B repräsentirt also einen zweiten Quadrupelpunkt; es koexistiren in ihm die vier Phasen

Eis;
Festes Hydrat $SO_2 . 7 H_2O$;
Wässerige Lösung von SO_2 vom Gehalte $(H_2O + 0,024\ SO_2)$;
Gasgemisch von SO_2 und H_2O $(SO_2 + z H_2O)$.

Die Koordinaten dieses Punktes sind

$$T = 273 - 2,6^0,\ p = 21,1 \text{ cm};$$

z bestimmt sich aus der Angabe, dass bei $-2,6^0$ der Dampfdruck des Eises 0,38 cm beträgt, zu $\frac{0,38}{20,7} = 0,0184$.

Die von den Kurven eingeschlossenen Flächen der Figuren 15 und 16 bilden die Regionen des unvollständigen Gleichgewichts.

Mit ähnlicher Gründlichkeit sind von Roozeboom noch eine Anzahl anderer Gleichgewichtszustände, nämlich zwischen H_2O und Cl_2, H_2O und Br_2, H_2O und BrH, H_2O und HCl, NH_3 und NH_4Br [1]), H_2O und $CaCl_2$ [2]), ferner von Stortenbecker [3]) diejenigen zwischen Cl und J untersucht worden.

Kondensirte Systeme. Obwohl ebenso wie die bisher besprochenen Fälle den allgemeinen Gesetzen des vollständigen chemischen Gleichgewichtes unterworfen, bieten doch die von van't Hoff [4]) als „kondensirte Systeme“ bezeichneten Komplexe Eigenartiges genug, um besonders besprochen zu werden; es sind dies inhomogene Systeme, deren einzelne reagirende Komponenten sämmtlich in flüssigem oder festem Zustande, nicht als Gas oder in gelöster Form, zugegen sind. Das einfachste Prototyp derartiger Reaktionen ist das Schmelzen eines festen Körpers; der Gleichgewichtszustand, um welchen es sich hier handelt, und der in der Koexistenz des festen Körpers und seines geschmolzenen Produktes besteht, ist ein vollständiger, weil es bei einer bestimmten Temperatur nur einen Druck gibt, unter welchem beide Phasen des Systems neben einander beständig sind; mit der Temperatur ändert sich dieser Druck und zwar in einer aus der Thomson'schen Formel mit Hülfe der Volumänderung beim Schmelzen und der damit verbundenen Wärmeabsorption berechenbaren Weise (S. 51). Der Temperaturpunkt, bei dem beide Phasen unter Atmosphärendruck koexistent sind, heisst der Schmelzpunkt des festen Körpers.

Ein weiteres Beispiel eines kondensirten Systemes ist das Gleichgewicht zwischen zwei Modifikationen des gleichen Stoffes. Wohl studirt ist die Umwandlung des rhombischen in den monoklinen Schwefel. Unter Atmosphärendruck sind diese beiden Phasen bei $95,6^0$, der sogen.

---

[1]) Zusammengestellt O. **2.** 449 (1888).
[2]) R. **8.** 1 (1889).
[3]) O. **3.** 11 (1889).
[4]) Études de dynamique chimique. Amsterdam 1884. S. 139.

„Umwandlungstemperatur“ des kondensirten Systems, im Gleichgewicht; wird der Druck konstant erhalten; so geht oberhalb derselben der rhombische Schwefel in den monoklinen, unterhalb derselben umgekehrt der monokline in den rhombischen über, und zwar verläuft beide Mal die Reaktion ohne Aenderung der Zusammensetzung einer der Phasen und demgemäss vollständig, wie es bei allen nackten Reaktionen der Fall ist. Die Umwandlungstemperatur, welche also dem Schmelzpunkte vollkommen analog ist, variirt mit dem äusseren Druck und zwar, wie leicht einzusehen, in einer durch die gleiche (Thomson'sche) Formel gegebenen Weise, welche über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom äusseren Druck Aufschluss gibt.

Bezeichnen also dT die der Druckzunahme dp entsprechende Erhöhung der Umwandlungstemperatur, σ und τ die spezifischen Volumina von monoklinem und rhombischem Schwefel bei der Umwandlungstemperatur T (in absoluter Zählung), r die bei der Umwandlung von 1 g Schwefel absorbirte Wärme in g-cal., so wird

$$\frac{dT}{dp} = 10333 \frac{T(\sigma - \tau)}{424\,r},$$

und da

$$T = 273 + 95{,}6^0, \sigma - \tau = 0{,}0000126, r = 2{,}52$$

so wird

$$\frac{dT}{dp} = 0{,}045^0;$$

d. h. die Umwandlungstemperatur muss durch Erhöhung des äusseren Druckes um $0{,}045^0$ steigen. Die von Reicher[1]) ausgeführte experimentelle Prüfung dieser theoretischen Vorhersagung bestätigte sie sogar quantitativ, indem die beobachtete Erhöhung der Umwandlungstemperatur pro Atmosphäre ca. $0{,}05^0$ betrug. Aehnlich gelangte man in einer sehr grossen Anzahl analoger Fälle immer zu dem gleichen Ergebniss, dass es für zwei Modifikationen eines dimorphen Körpers regelmässig eine dem Schmelzpunkte analoge Temperatur gibt, unterhalb deren (bei Atmosphärendruck) nur die eine, oberhalb deren nur die andere dem Gleichgewichtszustande entspricht, und dass demnach beim Ueberschreiten dieser Temperatur eine totale Umwandlung der einen Modifikation in die andere erfolgt[2]). Von van't Hoff ist diese Gesetzmässigkeit als „Unverträglichkeit kondensirter Systeme“ bezeichnet worden.

Zu den weiteren hierher gehörigen Erscheinungen, die im Gegensatz zu den obigen mehr physikalischer Natur bereits ins chemische Gebiet hineinfallen, gehört die sogen. Schmelzung krystallwasserhaltiger Salze. Dass man es hier nicht mit einer einfachen Schmelzung, nämlich einer glatten Verwandlung des festen Körpers in eine Flüssigkeit, zu thun hat, beweist der Umstand, dass die Schmelzung häufig von einer Ausscheidung eines krystallwasserärmeren Salzes begleitet ist. So entsteht bei der Verflüssigung des Glaubersalzes ($SO_4Na_2 . 10H_2O$) neben dem flüssigen Produkte (an Glaubersalz gesättigter wässeriger

---

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 8. 593 (1884).

[2]) Andere hierher gehörige Beispiele s. O. Lehmann, Molekularphysik. I. Leipzig 1888.

Lösung) auch das feste, wasserärmere Salz $SO_4Na_2.H_2O$. Aus dem allgemeinen Gesetze des Gleichgewichts inhomogener Systeme ersieht man sofort, dass es sich hier um ein „vollständiges Gleichgewicht“ handelt; denn bei der Verflüssigung des Glaubersalzes z. B. haben wir 3 Phasen: $SO_4Na_2.10H_2O$ (fest), $SO_4Na_2.H_2O$ (fest), $H_2O + x\,SO_4Na_2$ (gesättigte Lösung) zu unterscheiden, und da wir zum Aufbau aller drei Phasen mindestens zweier Molekülgattungen, H_2O und Na_2SO_4, bedürfen, so muss nach der Phasenregel einem gegebenen Drucke eine und nur eine Temperatur entsprechen, bei welcher die drei Phasen nebeneinander beständig sind. Unterhalb dieser Temperatur geht die Reaktion

$$SO_4Na_2.10H_2O \rightleftarrows SO_4Na_2.H_2O + 9\,H_2O$$

vollständig im Sinne von rechts nach links, oberhalb vollständig im Sinne von links nach rechts vor sich. Die dem Atmosphärendrucke entsprechende Temperatur (33^0) nennen wir auch hier „Umwandlungstemperatur“. Sie ändert sich übrigens wegen der geringen Volumänderungen, die mit der Reaktion verbunden sind, nur wenig mit dem äusseren Druck, ähnlich wie ja auch der Schmelzpunkt (im Gegensatz z. B. zu dem Siedepunkt, wo die Umwandlung mit einer sehr grossen Volumänderung verbunden ist) nur relativ wenig durch äusseren Druck beeinflusst wird. Hierin allein haben wir die charakteristische Eigenthümlichkeit der Reaktionen zwischen kondensirten Systemen zu erblicken, die sie in einen, jedoch rein quantitativen Gegensatz zu den Reaktionen stellt, wo Stoffe sich verflüchtigen oder in den Zustand verdünnter Lösung übergehen.

Es haben sich ferner[1]) eine Anzahl Umwandlungstemperaturen bei kondensirten Systemen nachweisen lassen, welche aus vier Phasen bestehen und die sich nach der Phasenregel demgemäss aus mindestens drei Molekülgattungen aufbauen lassen. Eine derartige Reaktion ist die Doppelsalzbildung, z. B. die Bildung des Blödits (Astrakanit, Simonyit), $(SO_4)_2Na_2Mg.4H_2O$, aus den Sulfaten des Natriums und Magnesiums, die nach der Gleichung

$$SO_4Na_2.10H_2O + SO_4Mg_7.H_2O \rightleftarrows (SO_4)_2Na_2Mg.7H_2O + 13H_2O$$

vor sich geht. Die vier im Gleichgewichte koexistirenden Phasen sind gebildet durch die drei festen Salze und die an ihnen gesättigte Lösung. Die Gleichgewichtstemperatur liegt bei $21{,}5^0$; oberhalb sind nur die rechts, unterhalb nur die links in der Reaktionsgleichung vorkommenden Phasen existenzfähig, wie aus folgenden Beobachtungen hervorgeht. Mischt man unterhalb $21{,}5^0$ feingepulverten Blödit mit Wasser in obigem Verhältnisse, so erstarrt der Anfangs dünne Brei in kurzer Frist zu einem vollkommen trockenen festen Gemenge der beiden Sulfate; oberhalb $21{,}5^0$ findet dies nicht statt. Mischt man umgekehrt die beiden Sulfate des Natriums und Magnesiums in molekularen Verhältnissen zu einem feinen Pulver, so tritt oberhalb $21{,}5^0$ nach kürzerer oder längerer Zeit Bröditbildung ein, während das frei gewordene Wasser eine theilweise Verflüssigung desselben veranlasst; unterhalb $21{,}5^0$ bleibt das Gemenge unverändert. Als eine weitere Komplikation ist hier übrigens die Verflüssigung des Glaubersalzes zu beachten, die,

---

[1]) van't Hoff und van Deventer, O. **1.** 170 (1887).

wie oben besprochen, ohne Gegenwart fremder Salze bei 33° erfolgt, hier aber infolge der Gegenwart des Magnesiumsulfats im molekularen Verhältniss eine Depression von ca. 7° erleidet, ähnlich wie der Schmelzpunkt des Wassers durch Gegenwart gelöster Salze heruntergedrückt wird.

Vollkommen analog liegen die Verhältnisse bei der Bildung des traubensauren Natriumammoniums, eines Doppelsalzes, welches oberhalb 27° sich durch Zusammenreiben eines trockenen Gemisches von rechts- und linksweinsaurem Natriumammonium herstellen lässt, unterhalb dieser Temperatur aber nicht. Bei der Umwandlungstemperatur selber sind auch hier vier Phasen, nämlich die drei festen Salze und ihre gesättigte Lösung, koexistent. Bei jeder andern Temperatur geht die Reaktion

$$2\,C_4O_6H_4NaNH_4 . 4\,H_2O \rightleftarrows (C_4O_6H_4NaNH_4)_2 . 2\,H_2O + 6\,H_2O$$

vollständig in dem einen oder andern Sinne vor sich. Die Bildung des Doppelsalzes Calciumkupferacetat ($CaCu(Ac)_4 . 8\,H_2O$) aus den beiden Einzelsalzen ($Ca(Ac)_2 . H_2O$ und $Cu(Ac)_2 . H_2O$) und der entsprechenden Menge Wasser, nämlich $6\,H_2O$, bietet die Eigenthümlichkeit [1]), dass sie bei niederen Temperaturen wohl, nicht aber oberhalb 76° vor sich geht, und dass also beim Ueberschreiten dieser Temperatur das Doppelsalz zersetzt wird, anstatt sich wie die bisher besprochenen zu bilden, dass ferner die durch die Temperaturerhöhung veranlasste Spaltung des Doppelsalzes von einer sehr bedeutenden Kontraktion und deutlich sichtbaren Farbänderung begleitet ist, indem das Doppelsalz blau, das Kupferacetat grün und das Calciumacetat farblos ist.

Von Meyerhoffer [2]) sind ferner die Bildungen des Kuprikaliumchlorids ($CuCl_2KCl$) und Kupribikaliumchlorids ($CuCl_2\,2\,KCl . 2\,H_2O$) eingehend untersucht worden. Die Umwandlungstemperaturen der beiden Reaktionen

$$CuCl_2\,2\,KCl\,2\,H_2O \rightleftarrows CuCl_2KCl + KCl + 2\,H_2O$$
$$CuCl_2\,2\,KCl\,2\,H_2O + CuCl_4\,2\,H_2O \rightleftarrows 2\,CuCl_2KCl + 4\,H_2O$$

ergeben sich zu 92 bezw. 55°; unterhalb derselben sind nur die links, oberhalb nur die rechts stehenden Systeme existenzfähig. Bei der Umwandlungstemperatur selber sind in beiden Fällen vier verschiedene Phasen koexistent, zu deren Aufbau wir in beiden Fällen dreier Molekülgattungen (H_2O, KCl, $CuCl_2$) bedürfen. Die links stehenden Systeme unterscheiden sich durch die Gegenwart eines Moleküls Kuprichlorid; der Umstand, dass hierdurch die Umwandlung des Kupribikaliumchlorids um 37° heruntergedrückt ist, erinnert wiederum an die Depression des Schmelzpunktes eines Lösungsmittels durch fremden Zusatz.

Schliesslich sind auch einige kondensirte Systeme bekannt, wo im Gleichgewichte fünf Phasen koexistiren und demgemäss es vier Molekülgattungen bedarf, um sie einzeln aufbauen zu können. Dies ist der Fall bei der doppelten Umsetzung fester Salze, wie z. B. bei der Umsetzung von Magnesiumsulfat und Chlornatrium zum Doppelsalze Natriummagnesiumsulfat (Blödit) und Magnesiumchlorid, welche im Sinne der Gleichung

---

[1]) Reicher, O. **1.** 221 (1887).
[2]) O. **3.** 336 (1889) u. **5.** 97 (1890).

$$2\,NaCl + 2\,SO_4Mg_2 . 7\,H_2O \rightleftarrows (SO_4)_2MgNa_2 . 4\,H_2O + MgCl_2 . 6\,H_2O + 4\,H_2O$$

vor sich geht. Die Umwandlungstemperatur liegt bei 31°; mischt man unterhalb derselben fein gepulverten Blödit mit Magnesiumchlorid und Wasser in obigem Verhältniss, so erstarrt der Anfangs dünne Brei zu einer vollkommen trockenen festen Masse, die aus Kochsalz und Magnesiumsulfat besteht, während er oberhalb 31° ungeändert bleibt, und umgekehrt verwandelt sich ein äquimolekulares Gemenge von Chlornatrium und Magnesiumsulfat nur oberhalb 31° in Blödit und Magnesiumchlorid unter theilweiser, durch die Wasserabscheidung bedingter Verflüssigung der Masse. In der Umwandlungstemperatur sind also fünf, aus den vier festen Salzen und ihrer gesättigten Lösung gebildete Phasen neben einander beständig. Genau entsprechend liegen die Verhältnisse bei der Reaktion

$$SO_4Na_2 . 10\,H_2O + 2\,KCl \rightleftarrows SO_4K_2 + 2\,NaCl + 10\,H_2O,$$

deren Umwandlungstemperatur bei 3,7° liegt [1]).

Dampfspannung und Löslichkeit bei der Umwandlungstemperatur. Wir haben bei allen obigen kondensirten Systemen den Fall vor uns gehabt, dass n Molekülgattungen in n + 1 Phasen reagirten, dass dieselben also in einem vollständigen Gleichgewichte sich befanden. Wir können nun aber in allen Fällen noch eine neue Phase dem System uns zugefügt denken, nämlich die gasförmige, indem wir das System unter seinem Dampfdrucke, anstatt unter Atmosphärendruck, uns stehend denken. Hierdurch wird natürlich die Umwandlungstemperatur verschoben werden, aber diese Verschiebung ist ja infolge ihrer geringen Abhängigkeit vom äusseren Drucke, in welcher wir eben die hervorstechende Eigenthümlichkeit der kondensirten Systeme erblickten, nur eine relativ geringe und wohl selten auch nur nach Zehntelgraden zählende. Unter diesen Umständen haben wir ein System von n + 2 Phasen vor uns, zu deren Aufbau wir nur n Molekülgattungen bedürfen; der Punkt, in welchem die n + 2 Phasen koexistiren, ist also ein „Uebergangspunkt" in dem S. 235 definirten Sinne und zwar ein (n + 2)-facher.

Der Dampfraum über den n-Systemen wird erfüllt sein von den Dämpfen, die jede der festen oder flüssigen Phasen entsendet, und wenn auch der Dampfdruck einzelner, z. B. der festen wasserfreien Salze, ein äusserst geringer ist, so wird er doch nicht absolut Null sein, sondern einen, wenn auch nur minimalen, Beitrag zur Gesammtspannung liefern. Betrachten wir nun einerseits die links, andererseits die rechts in der Reaktionsgleichung stehenden Phasen, die also in einander überführbar sind, so folgt aus dem Umstande, dass sie unter den betreffenden Bedingungen der Temperatur und des Druckes neben einander beständig sind, mit Nothwendigkeit, dass bei der Gleichgewichtstemperatur der von den beiden Gruppen von Phasen gesondert ausgesendete Dampf gleiche Zusammensetzung und Dichte hat. Es müssen sich also die Dampfdruckkurven der beiden in einander überführbaren Systeme, z. B. des Eises und Wassers, des rhombischen und

---

[1]) van't Hoff und Reicher, O. **3.** 482 (1889).

monoklinen Schwefels, des Glaubersalzes und der an $SO_4Na_2 . H_2O$ gesättigten wässerigen Lösung u. s. w. im Uebergangspunkte und somit annähernd auch in der sehr nahe gelegenen Umwandlungstemperatur schneiden — eine Folgerung, die sich in allen bisher untersuchten Fällen auf das glänzendste bewährt hat. Häufig ist es nun möglich, beide Systeme gesondert oberhalb und unterhalb der Umwandlungstemperatur, wo also einmal das eine, das andere Mal das andere im labilen Zustande sich befindet, auf ihren Dampfdruck zu untersuchen. Dann muss offenbar die Dampfspannung des stabilen Systems die kleinere, die des labilen die grössere sein, und in der That haben die Messungen bisher stets das Resultat ergeben, dass, während vor der Umwandlungstemperatur das stabile System den kleineren Dampfdruck zeigte, oberhalb derselben umgekehrt das gleiche, nun labil gewordene System den grösseren Dampfdruck aufwies.

Eine analoge Folgerung ergibt sich für die Löslichkeit der beiden Gruppen von Phasen, die im Sinne der betreffenden Reaktionsgleichung in einander überführbar sind. Behandeln wir beide bei der Umwandlungstemperatur mit irgend einem (chemisch nicht einwirkenden) Lösungsmittel, so müssen zwei Lösungen gleicher Zusammensetzung und Konzentration entstehen; andernfalls würde, wenn wir die beiden Lösungen mit einander kommuniziren liessen, ein Ausgleich der Unterschiede der Zusammensetzung vermöge Diffusion stattfinden, während dort, wo die beiden Gruppen von Phasen mit ihren beiden, mit einander in Verbindung gesetzten Lösungen in Berührung sind, die Konzentration durch erneute Auflösung oder Auskrystallisation immer erhalten bliebe, und ein derartiger Prozess würde nothwendig zum Verschwinden einer oder mehrerer Phasen führen, was unmöglich ist, da sie doch thatsächlich im Gleichgewichte sind. Auch diese Folgerung ist von van't Hoff und seinen Schülern in einer grossen Anzahl Fälle experimentell bestätigt worden. So kam z. B. einer gesättigten wässerigen Bröditlösung bei der Umwandlungstemperatur (21,5^0) die gleiche Konzentration zu wie einer an dem Gemische von Natriumsulfat und Magnesiumsulfat gesättigten Lösung; vorher besass das Gemisch der beiden Sulfate als stabiles System die kleinere, der Blödit als das labile System die grössere Löslichkeit. Es hat also die Lösung des instabilen Systems den Charakter einer übersättigten Lösung, wie auch thatsächlich bei Berührung mit den Bestandtheilen des andern Systems Krystallisation erfolgt. Oberhalb des Uebergangspunktes tauschen die beiden Systeme ihre Rollen und im Uebergangspunkte selber schneiden sich die Löslichkeitskurven.

Bestimmung der Umwandlungstemperatur. Eine obere und eine untere Grenze für die Umwandlungstemperatur ist in den meisten Fällen leicht zu erhalten, indem man zwei Temperaturpunkte aufsucht, bei denen die Reaktion einmal in der einen, das andere Mal in der entgegengesetzten Richtung vor sich geht. Eine genauere Bestimmung ist aber auf diesem Wege wegen der häufig stattfindenden Verzögerungen der Reaktion in den seltensten Fällen zu erzielen; doch kann man zu diesem Ende fast immer mittelst einer der nachstehend angeführten Methoden gelangen, die zum Theil an die der Schmelzpunktsbestimmungen (S. 180) erinnern.

1. Der Umstand, dass die Umwandlung der einen Gruppe kondensirter Systeme in die andere immer mit einer mehr oder weniger grossen Volumänderung verbunden ist, lässt sich in folgender Weise verwenden. Man füllt die Bestandtheile der einen Gruppe innig gemischt in ein Dilatometer, welches im Uebrigen mit einer indifferenten Flüssigkeit (Oel) gefüllt ist; mit ganz allmählich zu vollziehender Aenderung der Temperatur des Wasserbades, in welches das Hohlgefäss des Dilatometers eintaucht, variirt das Oelniveau in der herausragenden Kapillare stetig, und nur in unmittelbarer Nähe der Umwandlungstemperatur zeigt sich eine plötzliche, durch die vollzogene Umwandlung hervorgerufene, und im Vergleich zu den sonstigen stetigen Aenderungen sehr bedeutende Verschiebung des Oelniveaus. Um das Eintreten der Reaktion zu befördern und das Verharren des Systems im labilen Zustande möglichst zu verhüten, erweist es sich häufig als vortheilhaft, von den Produkten der Umwandlung anfänglich ein wenig beizumengen.

2. Der Umstand, dass die Umwandlung stets von Entwickelung oder Absorption von Wärme begleitet ist, kann zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur in ähnlicher Weise dienen, wie die Wärmeentwickelung beim Gefrieren eine genaue Bestimmung des Schmelzpunktes ermöglicht. Dasjenige System, welches unter Wärmeentwickelung in das andere übergeht, wird unterkühlt; tritt dann die Reaktion ein, so steigt die Temperatur bis zur Umwandlungstemperatur, die man an einem eingesenkten Thermometer abliest.

3. Man bestimmt die Dampfdruckkurven oder die Löslichkeitskurven der beiden Systeme und sucht ihren Schnittpunkt auf, welcher der gesuchten Temperatur entspricht. Zur Messung der geringen Dampfdruckunterschiede, um welche es sich hier handelt, bedient man sich passend des Differentialtensimeters [1]). So ergab sich bei Ermittlung der Umwandlungstemperatur der Systeme

$$SO_4Na_2 . 10 H_2O \rightleftarrows SO_4Na_2 . H_2O + 9 H_2O$$

die Gleichheit der Dampftensionen bei 32,5—32,6°, während sich aus Loewel's Löslichkeitsbestimmungen der beiden festen Salze

Temperatur	Lösungen von	
	$SO_4Na_2 . H_2O$	$SO_4Na_2 . 10 H_2O$
31,84°	40	50,37
32,78°	50,76	49,71

durch Interpolation die Gleichheit der Löslichkeiten bei 32,65° ergibt. Beide Temperaturen stimmen unter einander ausgezeichnet, und mit dem direkt bestimmten sogen. Schmelzpunkte (33°) hinreichend überein.

[1]) Bremer, O. **1.** 424; Frowein ibid. **1.** 10 (1887).

IV. Kapitel.

Chemische Statik inhomogener Systeme; unvollständiges Gleichgewicht.

Phasen variabler Zusammensetzung. Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn eine oder mehrere Phasen ihre Zusammensetzung ändern, während die Reaktion isotherm vor sich geht. Dann stellt sich bei einer Aenderung des äussern Druckes im allgemeinen ein neuer Gleichgewichtszustand dadurch her, dass eine oder mehrere Phasen des Systems ihre Zusammensetzung wechseln.

Ein Beispiel veranschaulicht die Sache alsbald. Lassen wir reines Wasser gerade unter dem Drucke des gesättigten Dampfes sich verflüchtigen, so ändert, während die Reaktion (Verdampfung) vor sich geht, weder die flüssige noch die gasförmige Phase ihre Zusammensetzung („nackte Reaktion"). Machen wir den äussern Druck ein wenig kleiner, so verdampft alles Wasser, erhöhen wir ihn, so kondensirt sich aller Dampf. Das wird sofort geändert, sobald im Wasser ein Salz aufgelöst wird, wodurch bekanntlich nach Maassgabe seiner Konzentration der Dampfdruck erniedrigt wird. Es sei ein bestimmtes Volum Wasserdampf mit der Lösung im Gleichgewicht; verringern wir nun den äussern Druck ein wenig, so verdampft keineswegs alles Wasser, sondern nur ein bestimmter Bruchtheil; denn infolge der Verdampfung steigt die Konzentration der Lösung, wodurch ihr Maximaldruck noch weiter heruntergedrückt wird, bis er auf den neuen, niedrigeren Werth des äussern Druckes gesunken und sich so ein neuer Gleichgewichtszustand hergestellt hat. Steigert man aber die Konzentration so sehr, dass festes Salz ausfällt, so bleibt die Konzentration und somit auch der Gleichgewichtsdruck konstant und letzterer nimmt bei weiterer Verdampfung nicht mehr zu (nackte Reaktion).

Es hängt also der Gleichgewichtszustand bei Systemen, in welcher Phasen von variabler Zusammensetzung vorkommen, von dem Massenverhältniss der reagirenden Bestandtheile in diesen Phasen ab, und es bietet sich die Aufgabe dar, diesen Einfluss zu formuliren. Im Folgenden, wo wir von den einfachsten Gleichgewichtszuständen ausgehend zu komplizirteren an der Hand experimentell untersuchter Beispiele aufsteigen wollen, wird sich das einfache Resultat ergeben, dass ohne Einführung neuer Annahmen das Massenwirkungsgesetz sich leicht auch auf die inhomogenen Systeme übertragen lässt. Wir werden zunächst den Fall behandeln, dass nur eine Phase variabler Zusammensetzung im Systeme vorkommt, und dann erst zu dem komplizirteren übergehen, dass deren Zahl grösser als eins ist. Diese eine Phase kann nun entweder gasförmig oder flüssig sein; feste Stoffe ändern im Gegensatz zu den gasförmigen und flüssigen Phasen bei einer Verschiebung des Gleichgewichtszustandes ihre Zusammensetzung nicht und nehmen insofern, als sie aus diesem Grunde nur Phasen konstanter Zusammensetzung bilden können, eine exzeptionelle Stellung ein.

Gleichgewicht zwischen einer gasförmigen Phase und festen Stoffen. Sublimation. Nach dem Dalton'schen Gesetz ist die Sublimationsspannung, d. h. der Partialdruck, unter welchem ein vergaster fester Stoff in einem Gase sich befindet, mit welchem er keine neuen Verbindungen eingeht, in maximo ebenso gross, wie wenn die Sublimation im Vakuum stattfände. Durch den Dampfdruck des betreffenden festen Stoffes und die Menge fremder Gase, die zugegen sind, ist also die Zusammensetzung der gasförmigen Phase vollkommen bestimmt.

Dissociation eines festen Stoffes, der nur ein Gas liefert. Dieser Fall erledigt sich in der gleichen Weise wie der obige; auch hier entspricht jeder Temperatur eine bestimmte Maximaltension („Dissociationsspannung") des durch die Dissociation entstandenen Gases, welche durch Gegenwart indifferenter Gase nicht geändert wird. Von dem Massenverhältniss der festen Körper, die an der Reaktion theilnehmen, ist die Dissociationsspannung gleichfalls unabhängig.

Das klassische Beispiel für diesen Fall ist die von Debray (1867) in ihrer Gesetzmässigkeit erkannte Dissociation des kohlensauren Kalkes:

$$\underset{\text{fest}}{CaCO_3} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{CaO} + \underset{\text{gasf.}}{CO_2}.$$

Neuerdings sind die Dissociationsspannungen dieses Systems mit grosser Genauigkeit von Le Chatelier[1]) gemessen worden, welcher bei der Temperaturmessung sich einer aus Platin-Platinrhodium kombinirten Thermokette bediente.

Dissociationsspannung des kohlensauren Kalks.

t	p	t	p
547°	27 mm Hg	745	289 mm Hg
610	46 „ „	810	678 „ „
625	56 „ „	812	753 „ „
740	255 „ „	865	1333 „ „

Die Erscheinung, dass ebenso wie der Maximaldruck gesättigter Dämpfe, so auch die Dissociationsspannung mit der Temperatur rapide anwächst, scheint ganz allgemein zu sein, wie denn überhaupt zwischen beiden Phänomenen sehr grosse Analogie besteht.

Von dem Verhältniss zwischen der Menge des festen Karbonats und des Calciumoxyds ist die Dissociationsspannung unabhängig, wie sich das auch sofort ergibt, wenn wir den S. 230 aufgestellten allgemeinen Satz auf das betrachtete System anwenden. Man drückt dies gewöhnlich so aus, dass die aktive Masse fester Körper bei ihrer Betheiligung an einem chemischen Gleichgewichtszustand konstant ist (Guldberg und Waage, Horstmann).

Die Erklärung dieses Verhaltens vom Standpunkte der kinetischen Molekulartheorie hat bisher Schwierigkeiten geboten. Man könnte näm-

[1]) C. r. **102.** 1243 (1886).

lich zu der Annahme neigen, dass um so mehr CO_2-Moleküle von der Mischung festen Karbonats und Oxyds aufgefangen und festgehalten werden, je mehr die relative Menge des Oxydes zunimmt, und dass um so weniger CO_2-Moleküle ausgesandt werden, je mehr die Menge des Karbonats abnimmt; hieraus aber würde sich ein Einfluss des Massenverhältnisses auf die Dissociationsspannung ergeben, was sowohl dem oben erwähnten allgemeinen Satze wie auch der Erfahrung widerstreitet.

Es sei nun kurz angedeutet, wie sich die Konstanz der Dissociationsspannung leicht und ungezwungen erklärt. Das Calciumoxyd wie das Karbonat muss sicherlich eine gewisse Dampftension oder richtiger Sublimationstension besitzen, worunter wir den Partialdruck der Molekülgattungen CaO bezw. $CaCO_3$ in einem Gasraume verstehen, in welchem sich Oxyd bezw. Karbonat befindet. Diese Sublimationsspannungen sind nun aber unabhängig von der Gegenwart fremder Gase; sie bleiben also ungeändert, wenn Oxyd und Karbonat gleichzeitig zugegen sind. Die Grösse dieser Spannungen kennen wir nicht, weil sie infolge ihrer Kleinheit einer direkten Messung sich entziehen.

In dem Dampfraum, welcher mit den beiden festen Stoffen in Berührung ist, sind also die drei Molekülgattungen $CaCO_3$, CaO und CO_2 vorhanden, und zwischen ihnen wird sich bezüglich der Reaktion

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

ein Gleichgewichtszustand herstellen, auf welchen wir direkt das Gesetz der chemischen Massenwirkung anwenden können. Bezeichnen π_1 und π_2 die Sublimationsspannungen von Oxyd und Karbonat und p den Dampfdruck der Kohlensäure (welcher wegen der Kleinheit der Werthe von π_1 und π_2 vom Dampfdrucke des gesammten Systems, d. h. der Dissociationsspannung nicht merklich verschieden ist), so folgt aus dem Gesetze der Massenwirkung

$$K \pi_2 = p \pi_1,$$

worin K die Dissociationskonstante der gasförmigen $CaCO_3$-Moleküle bedeutet. Da nun π_1 und π_2 von der Menge des festen Stoffes unabhängig sind, so muss auch p, d. h. die Dissociationsspannung bei gegebener Temperatur konstant sein; wohl aber wird sie im höchsten Maasse mit der Temperatur variiren, weil dies von K sowohl wie von π_1 und π_2 gilt.

Molekulartheoretisch gedacht, liegt diesem Beweise die Auffassung zu Grunde, dass die Reaktion ausschliesslich in der gasförmigen Phase vor sich geht und dass die festen Stoffe sich an ihr nach vorhergegangener Sublimation betheiligen; diese Auffassung führt zur Konstanz der Dissociationsspannung als einer unmittelbaren Konsequenz, ohne jedoch andererseits eine nothwendige Bedingung für ihre Ableitung zu sein [1]).

Zu den Dissociationserscheinungen fester Stoffe gehört ferner die Wasserabgabe krystallwasserhaltiger Salze infolge Temperatursteigerung, welche von Mitscherlich, Debray, G. Wiedemann,

[1]) Die Betrachtungen von Horstmann, O. 6. 1 (1890), welcher das gleiche Resultat vom Standpunkte der Theorie „der festen Lösungen" erhält, stehen mit den obigen in keinem Widerspruch.

Pareau u. A. eingehend untersucht wurde. Auch hier ist die Zersetzungsspannung bei gegebener Temperatur konstant und steigt mit der Temperatur stark an; nur findet man hier häufig stufenweise Dissociation, d. h. die Salze verlieren nicht ihr gesammtes Wasser mit konstanter Spannung, sondern es lassen sich mehrere Stufen nachweisen, indem die verschiedenen Wassermoleküle mit sprungweise veränderlicher Spannung verdampfen. So werden z. B. beim Kupfersulfat ($CuSO_4 + 5H_2O$) die ersten 3 Moleküle H_2O mit konstanter, die letzten 2 zwar ebenfalls mit konstanter, aber erheblich niedrigerer Spannung abgegeben, so dass also die Dissociation offenbar in den beiden Stufen

$$\text{I. } CuSO_4 . 5H_2O = CuSO_4\ 2H_2O + 3H_2O$$
$$\text{II. } CuSO_4\ 2H_2O = CuSO_4 + 2H_2O$$

erfolgt, wo dann natürlich jede einzelne Dissociation ihre eigene Maximalspannung besitzt. Dass eine durchaus diskontinuirliche Aenderung der letzteren erfolgt, ist neuerdings sehr scharf durch die Versuche von Andreae[1]) erwiesen worden. Aehnliche Erscheinungen zeigten sich bei dem Zerfall der Ammoniakverbindungen der Metallchloride (Isambert [1868], Horstmann [1876]).

Bildung eines Gases aus mehreren festen Stoffen. Auch hier lässt es sich durch die gleichen Ueberlegungen wie oben nachweisen, dass jeder Temperatur ein bestimmter „Entwickelungsdruck" entspricht, welcher von den Gewichtsverhältnissen der festen Stoffe unabhängig ist. In der That konstatirte Isambert, dass Ammoniak aus Bleioxyd und Chlorammonium im Sinne der Gleichung

$$PbO + NH_4Cl = NH_3 + Pb(OH)Cl$$

sich bei den daneben stehenden Temperaturen unter folgenden Maximaldrucken entwickelt:

t	Druck
17,5°	196 mm Quecksilber
27,0°	220 „ „
36,3°	599 „ „
48,9°	929 „ „

Bei 42° ist die Maximaltension dem Luftdrucke gleich; es ist dieser Punkt also gleichsam der „Siedepunkt" des Systems.

Dissociation eines festen Stoffes, der mehrere Gase liefert. Verflüchtigt sich ein fester Stoff unter gleichzeitiger, mehr oder weniger vollständiger Dissociation, so kommt ihm bei einer bestimmten Temperatur ebenfalls eine bestimmte Dissociationsspannung zu, die bei Gegenwart eines indifferenten Stoffes ebenso gross wie im Vakuum ist. Allein der Fall, dass eines der entstandenen gasförmigen Zersetzungsprodukte im Ueberschuss zugegen ist, verlangt eine gesonderte Behandlung. So hat Ammoniumhydrosulfid bei jeder Temperatur einen bestimmten Dampfdruck; das über ihm lagernde Gasgemisch ist jedoch, wie aus seiner Dampfdichte gefolgert werden muss, fast vollständig in

[1]) O. **7.** 241 (1891).

Ammoniak und Schwefelwasserstoff gespalten, d. h. bei der Sublimation geht die Reaktion

$$NH_4SH \rightleftarrows NH_3 + H_2S$$

vor sich. Bei 25,1° betrug die Dissociationsspannung der Gase ohne Ueberschuss der Zersetzungsprodukte 501 mm; es waren also die Partialdrucke der beiden Gase NH_3 und H_2S einander gleich, nämlich jeder = 250,5 mm. Als nun das eine oder andere der beiden Gase im Ueberschuss zugegen war, ergaben sich im Gleichgewichtszustande folgende Werte[1]) für die Partialdrucke der beiden Gase:

NH_3 p_1	H_2S p_2	$p_1 p_2$
208	294	60700
138	458	63200
417	146	60800
453	143	64800
	Mittel:	62400

Wie ersichtlich, ist der Partialdruck desjenigen Gases, welches nicht im Ueberschuss zugegen ist, verkleinert durch die Gegenwart des andern, d. h. die Dissociationsspannung ist gesunken. Dies Resultat lässt sich in folgender Weise theoretisch ableiten.

In dem Dampfe des Ammoniumhydrosulfids sind, wenn auch vielleicht nur in sehr geringer Anzahl, neben den zersetzten noch unzersetzte Moleküle von Ammoniumhydrosulfid enthalten, deren Partialdruck π betragen möge; dann können wir auf die gasförmige Phase die Gleichung der Dissociationsisotherme anwenden, wonach

$$K\pi = p_1 p_2$$

sein muss. Nun wird aber nach dem Dalton'schen Gesetze bei konstanter Temperatur die Dampfspannung π der unzersetzten Ammoniumhydrosulfidmoleküle konstant sein, und das Gleiche gilt nach obiger Formel vom Produkte $p_1 p_2$. Für den Fall $p_1 = p_2$ (kein Ueberschuss der Zersetzungsprodukte) erhalten wir

$$K\pi = p_1 p_2 = \frac{P^2}{4},$$

wenn wir mit P die Dissociationsspannung bezeichnen. Diese Gleichung finden wir in der That durch obige Tabelle bestätigt; der Werth von $p_1 p_2$ schwankt unregelmässig und der Mittelwerth 62400 kommt demjenigen für $\frac{P^2}{4} = \frac{501^2}{4} = 62700$ genügend nahe.

Aehnlich liegen die Verhältnisse beim Ammoniumkarbaminat, einem von Horstmann[2]), dem wir die erste Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung auf die Dissociation fester Verbindungen und damit gleichzeitig eine der auffallendsten Bestätigungen desselben verdanken, stu-

[1]) Isambert, C. r. **92.** 919; **93.** 731 (1881); **94.** 958 (1882).
[2]) A. **187.** 48 (1877).

dirten Stoffe. Derselbe zerfällt bei der Sublimation fast vollständig im Sinne der Gleichung

$$NH_4\text{-}O\text{-}CONH_3 \rightleftarrows 2NH_3 + CO_2.$$

Bezeichnen wir den Partialdruck des Ammoniaks mit p_1, denjenigen der Kohlensäure mit p_2, so liefert die Anwendung der Gleichung der Dissociationsisotherme die Beziehung

$$K\pi = p_1{}^2\, p_2;$$

darin bedeutet K die Dissociationskonstante der gasförmigen Ammoniumkarbaminatmoleküle und π ihren Partialdruck. Da nun letzterer bei Gegenwart des festen Salzes für eine gegebene Temperatur konstant ist, so muss es auch die rechte Seite obiger Gleichung sein, und da π wegen des fast vollständigen Zerfalles des Ammoniumkarbaminats einen gegen die Gesammtspannung verschwindenden Werth besitzt, so wird

$$p_1{}^2\, p_2 = \frac{4P^3}{27},$$

wenn P die Dissociationsspannung bei der betreffenden Temperatur ohne Ueberschuss der Zersetzungsprodukte, und somit $^2/_3$ P den Partialdruck des Ammoniaks und $^1/_3$ P denjenigen der Kohlensäure bezeichnet. Zusatz von NH_3 muss also die Dissociationsspannung viel beträchtlicher als ein solcher von CO_2 herunterdrücken. Obige Formel fanden Horstmann und später Isambert[1]) gut bestätigt.

Reaktion zwischen beliebig vielen Gasen und festen Körpern. Dieser allgemeine Fall erledigt sich nach dem Früheren ohne Zuziehung neuer Annahmen. Es mögen ν_1 Moleküle des festen Körpers a_1, ν_2 Moleküle des festen Körpers a_2 u. s. w. zusammentreten mit n_1 Molekülen des Gases A_1, n_2 Molekülen des Gases A_2 u. s. w., um ν_1' Moleküle des festen Körpers a_1', ν_2' Moleküle des festen Körpers a_2' u. s. w. und n_1' Moleküle des Gases A_1', n_2' Moleküle des Gases A_2' u. s. w. zu bilden. Die Reaktion geht also nach dem ganz allgemeinen Schema vor sich.

$$\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 + \ldots + n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows \nu_1' a_1' + \nu_2' a_2' + \ldots + n_1' A_1 + n_2' A_2' + \ldots$$

Die Partialdrucke der reagirenden Gase mögen wie früher p_1, $p_2 \ldots p_1'$ $p_2' \ldots$ betragen; die Moleküle der festen Stoffe $a_1, a_2 \ldots a_1', a_2' \ldots$ werden nun sicherlich, wenn auch unter Umständen nur in äusserst minimaler Menge, im gasförmigen Systeme vorhanden sein, weil schliesslich jeder feste Stoff einen gewissen Dampfdruck besitzen wird; es möge letzterer für die festen Stoffe $\pi_1, \pi_2 \ldots \pi_1', \pi_2' \ldots$ betragen. Die Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung auf das gasförmige System liefert nun die Bedingung

$$k\,\pi_1{}^{\nu_1}\,\pi_2{}^{\nu_2} \ldots p_1{}^{n_1}\,p_2{}^{n_2} \ldots = k'\,\pi_1'{}^{\nu_1'}\,\pi_2'{}^{\nu_2'} \ldots p_1'{}^{n_1'}\,p_2'{}^{n_2'} \ldots$$

worin k und k′ die Geschwindigkeitskoeffizienten der beiden entgegengesetzten Reaktionen bedeuten. Beachten wir nun, dass die Dampfdrucke der festen Körper nach dem Dalton'schen Gesetz von der

[1]) C. r. **93.** 731 (1881); **97.** 1212 (1883).

Gegenwart anderer Gase unabhängig sind, also bei konstanter Temperatur konstant bleiben, so können wir obige Gleichung auf die Form

$$K p_1^{n_1} p_2^{n_2} \ldots = p_1'^{n_1'} p_2'^{n_2'} \ldots$$

bringen, worin K eine Konstante bedeutet, die wir wiederum die Gleichgewichtskonstante nennen wollen. Wir gelangen so zu dem einfachen Resultate, dass wir bei Ansatz der Gleichgewichtsbedingung zwischen auf einander reagirenden Gasen bei Gegenwart fester Körper einfach wie früher zu verfahren und nur diejenigen Molekülgattungen fortzulassen haben, die gleichzeitig in fester Form zugegen sind. Guldberg und Waage drückten, wie schon erwähnt, dies Resultat in der Weise aus: die aktive Masse eines festen Stoffes ist konstant.

Als Beispiel betrachten wir die von Deville[1]) untersuchte Reaktion

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2;$$

bei Einwirkung von Wasserdampf vom Drucke p auf Eisen bei hoher Temperatur erreicht die Reaktion ihr Ende, wenn der Partialdruck p′ des gebildeten Wasserstoffs eine bestimmte Grösse erreicht hat; die Anwendung obiger allgemeinen Gleichung führt zu der Beziehung, dass p^4 und p'^4, oder demgemäss auch p und p′ selber einander proportional sein müssen. In der That fand Deville, dass bei einem Drucke des Wasserdampfes von 4,6 und 10,1 mm derjenige des entwickelten Wasserstoffes bis auf 25,8 und 57,9 mm anstieg; das Verhältniss beträgt in beiden Fällen 0,178 und 0,174, eine in Anbetracht der ausserordentlichen Schwierigkeit, welche die Durchführung dieser Versuche bot, mehr als genügende Uebereinstimmung. Die Zahlen beziehen sich auf eine Temperatur von 440°; bei den Versuchen wurde der Druck des Wasserdampfes einfach in der Weise konstant erhalten, dass ein feinvertheiltes Eisen enthaltendes Rohr mit einer Retorte kommunicirte, die Wasser enthielt, welches einmal auf 0°, das zweite Mal auf 11,5° erhalten wurde; der Druck des Wasserdampfes im Apparate ist dann gleich den Dampftensionen des Wassers bei diesen Temperaturen, nämlich 4,6 und 10,1 mm. Der Partialdruck des entwickelten Wasserstoffs wurde manometrisch gemessen.

Gleichgewicht zwischen einer flüssigen Phase und festen Stoffen. Löslichkeit fester Stoffe. Der Besprechung der einzelnen Fälle, in welchen sich feste Stoffe mit einer Flüssigkeit (Lösung) im Gleichgewicht befinden, sei die allgemeine Bemerkung vorangeschickt, dass wir hier durchweg analoge Verhältnisse antreffen werden, wie bei Gleichgewichten zwischen einer gasförmigen Phase und festen Stoffen. So ist die Auflösung eines festen Stoffes in einem beliebigen Lösungsmittel ein Vorgang, welcher mit der Sublimation die allergrösste Aehnlichkeit besitzt; in beiden Fällen findet der Vorgang sein Ende, wenn der Expansionskraft des verdampfenden oder sich lösenden Stoffes durch den Gasdruck der verflüchtigten oder durch den osmotischen Druck der gelösten Moleküle das Gleichgewicht gehalten wird, und wir bezeichneten aus diesem Grunde bereits früher (S. 87) den osmotischen Druck

---

[1]) A. **157.** 76 (1870).

der gesättigten Lösung als die „Lösungstension" des betreffenden Stoffes, um die Analogie zur „Dampftension" oder „Sublimationsspannung" deutlich hervortreten zu lassen.

Die Löslichkeit variirt mit der Natur des betreffenden Stoffes, so dass von einer Aenderung seiner chemischen Zusammensetzung oder physikalischen Eigenschaften (wie z. B. Krystallstruktur) auch jene stets mehr oder weniger betroffen wird; es haben daher z. B. auch die verschiedenen festen Hydrate eines Salzes verschiedene Löslichkeit. Bei Löslichkeitsbestimmungen muss deshalb stets auf die Beschaffenheit des festen Stoffes geachtet werden, welcher sich mit der Lösung im Gleichgewichte befindet. Ausserdem hängt die Löslichkeit von der Natur des Lösungsmittels und der Temperatur ab; meistens, aber nicht immer, steigt sie mit der Temperatur.

Die Analogie zwischen der Auflösung und Sublimation bezw. Dissociation fester Stoffe zeigt sich nun auch deutlich ausgesprochen, was den Einfluss fremden Zusatzes betrifft. Ebensowenig wie die Sublimationsspannung bei Gegenwart fremder indifferenter Gase sich ändert, wird die Löslichkeit eines festen Stoffes durch Zusatz eines zweiten (in nicht zu grosser Menge) beeinflusst, wofern der hinzugefügte fremde Stoff nicht chemisch auf jenen einwirkt; und ebenso wie die Dissociationsspannung im höchsten Maasse durch Zusatz eines der gasförmigen Zersetzungsprodukte beeinflusst wird, so variirt entsprechend auch die Löslichkeit derjenigen Stoffe, bei welchen die Auflösung mit einem mehr oder weniger vollständigen Zerfall verbunden ist, die also bei ihrer Auflösung mehrere Molekülgattungen liefern, wenn eine dieser letzteren der Lösung hinzugefügt wird. Es kann dies nicht überraschen, nachdem wir die Identität der Gesetze, durch welche das chemische Gleichgewicht vergaster und gelöster Stoffe geregelt wird, bereits im zweiten Kapitel dieses Buches im Einzelnen haben konstatiren können.

Wir werden nun auch im Folgenden, wie schon früher, hauptsächlich verdünnte Lösungen ins Auge fassen, deren Gesetze bisher fast ausschliesslich Gegenstand der Untersuchung gewesen sind, also uns vorwiegend mit dem Verhalten wenig löslicher Substanzen beschäftigen. Bei grösseren Konzentrationen, mit welchen eine weitgehende Aenderung der ganzen Natur (und demgemäss auch des Lösungsvermögens) der Flüssigkeit verknüpft ist, können dann die unten abgeleiteten Gesetze beträchtliche Modifikationen erfahren, die jedoch selten so weit gehen werden, dass jene nicht wenigstens zur ersten Orientirung dienen könnten. Die besonderen „spezifischen" Einflüsse, welche hier hinzutreten und die einfachen Gesetzmässigkeiten der verdünnten Lösungen verwischen, sind von höchstem Interesse und verdienen ein eingehendes Studium; erst in neuester Zeit sind die ersten diesbezüglichen zielbewussten Schritte gemacht worden[1].

Gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen. Die Dissociation eines sich lösenden festen Stoffes in elektrisch neutrale Moleküle, welcher diejenige des verdampfenden Salmiaks direkt an die Seite zu stellen wäre, kommt zweifellos häufig vor, ist aber

[1]) G. Bodländer, O. **7.** 308 u. 358 (1891).

noch wenig erforscht. Bekannt ist, dass Traubensäure und traubensaure Salze bei der Auflösung in Rechts- und Linksweinsäure bezw. deren Salze sich spalten, und das Gleiche gilt von vielen Doppelsalzen. Viel wichtiger und besser bekannt ist die elektrolytische Dissociation bei der Auflösung von Salzen in Wasser, auf die sich nach dem Früheren das Massenwirkungsgesetz ohne Weiteres anwenden lässt.

Betrachten wir wieder der Einfachheit willen einen binären Elektrolyten, und untersuchen wir zunächst, wie seine Löslichkeit durch Gegenwart eines zweiten binären Elektrolyten mit einem gemeinschaftlichen Ion geändert wird. Der Vorgang lässt sich qualitativ sofort übersehen. Die gesättigte Lösung des ersten Elektrolyten ist natürlich nie ganz vollständig dissociirt, sondern es werden auch elektrisch neutrale Moleküle in der Lösung vorhanden sein. Auf die Konzentration dieser ist unmittelbar der Satz anwendbar, dass sie bei Gegenwart noch anderer Stoffe in Lösung ungeändert bleibt; setzen wir nun zur gesättigten wässerigen Lösung des Elektrolyten einen zweiten mit einem gemeinschaftlichen Ion, so wird in genau derselben Weise, wie es bei der gasförmigen Dissociation der Fall war (S. 253), die Dissociation des ersten zurückgedrängt werden und es nimmt somit die Menge elektrisch neutraler Moleküle zu; dieser vermehrten Menge vermag aber die Lösungstension des festen Salzes nicht mehr das Gleichgewicht zu halten, und es wird ein bestimmter Bruchtheil des gelösten Salzes aus der Lösung ausfallen müssen, bis der Gleichgewichtszustand wieder hergestellt ist. Die Löslichkeit eines Salzes sinkt also bei Gegenwart eines zweiten mit einem gemeinschaftlichen Ion.

Der Satz lässt sich qualitativ ohne Mühe experimentell bestätigen; setzt man zu einer gesättigten Lösung von Kaliumchlorat entweder ein anderes Kaliumsalz, z. B. Chlorkalium, oder ein anderes Chlorat, z. B. Natriumchlorat, am einfachsten in Gestalt einiger Tropfen von konzentrirter Lösung dieser Stoffe, so beobachtet man nach einigen Augenblicken eine reichliche Abscheidung von festem Kaliumchlorat.

Die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit lässt sich natürlich auch quantitativ theoretisch ableiten. Sei m_0 die Löslichkeit des festen Elektrolyten in reinem Wasser und α_0 der dieser Konzentration (ausgedrückt wie immer in g-Aequivalenten pro Liter) entsprechende Dissociationsgrad, so ist $m_0(1-\alpha_0)$ die nicht dissociirte und $m_0\alpha_0$ die dissociirte Menge des Elektrolyten. Es betrage die Löslichkeit bei Gegenwart eines zweiten Elektrolyten, dessen freie Ionen die Konzentration x besitzen mögen, m und α sei der dazu gehörige Dissociationsgrad. Dann liefert der Satz von der konstanten Löslichkeit des nicht dissociirten Antheils

$$m_0\,(1-\alpha_0) = m\,(1-\alpha)$$

und die Anwendung der Dissociationsisotherme in beiden Fällen

$$K\,m_0\,(1-\alpha_0) = (m_0\,\alpha_0)^2$$
$$K\,m\,(1-\alpha) = m\,\alpha\,(m\alpha + x);$$

es muss also die Beziehung bestehen

$$(m_0\alpha_0)^2 = m\alpha\,(m\alpha + x),$$

woraus sich m zu

$$m = -\frac{x}{2} + \sqrt{m_0^2\left(\frac{\alpha_0}{\alpha}\right)^2 + \frac{x^2}{4}}$$

ergibt; diese Gleichung gestattet die Löslichkeit nach dem Zusatze aus der Löslichkeit des Salzes in reinem Wasser und aus der Menge des Zusatzes zu berechnen. Die Formeln lassen sich sehr leicht für den Fall erweitern, dass die in Lösung befindlichen Elektrolyte in mehr als zwei Ionen sich spalten.

Das obige Löslichkeitsgesetz, welches Verfasser zuerst abgeleitet und experimentell verifizirt hat [1]), ist später von A. A. Noyes [2]) einer sehr sorgfältigen Prüfung unterworfen worden, welche seine Richtigkeit ausser Zweifel setzte. So untersuchte Noyes u. A. die Beeinflussung, welche die Löslichkeit von Silberbromat durch Gegenwart von Silbernitrat und von Kaliumbromat erfuhr.

Die Konzentration der gesättigten Lösung von $AgBrO_3$ betrug

bei Gegenwart von	0	0,00850	0,0346	g-Mol. pro Liter fremden Zusatzes
	0,00810	0,00510	0,00216	„ „ „ (Zusatz von $AgNO_3$);
	0,00810	0,00519	0,00227	„ „ „ (Zusatz von $KBrO_3$);
während sich	0,00810	0,00504	0,00206	„ „ „ berechnet.

Man ersieht aus dieser Tabelle, dass äquivalente Mengen von $AgNO_3$ und $KBrO_3$ die Löslichkeit des Silberbromats gleich stark herunterdrücken und zwar nahe soviel, als sich aus dem Massenwirkungsgesetz berechnet. Man sieht ferner, wie bereits ein verhältnissmässig kleiner Zusatz genügt, um die Löslichkeit bis auf den vierten Theil zu reduziren. Dass die berechneten Zahlen hier wie in den zahlreichen andern von Noyes untersuchten Fällen kleiner sind als die beobachteten, erklärt sich vielleicht daraus, dass die Neutralsalze etwas weniger stark elektrolytisch dissociirt sind, als wie es sich aus dem Leitungsvermögen berechnet. Es ergibt sich übrigens aus dem Löslichkeitsgesetze, dass zur möglichst vollständigen Fällung eines Stoffes ein Ueberschuss des Fällungsmittels von Vortheil ist, eine in der Laboratoriumspraxis ja seit Langem befolgte Regel.

Einige scheinbare Ausnahmen des allgemeinen Gesetzes, wonach die Löslichkeit eines Salzes bei Zusatz eines zweiten gleichionigen immer abnehmen muss, wie die Thatsache, dass Kaliumnitrat und Bleinitrat gegenseitig die Löslichkeit erhöhen, wurde von Le Blanc und Noyes [3]) auf Bildung von Molekülkomplexen dieser Salze zurückgeführt; eine derartige Reaktion zwischen den beiden Salzen ändert natürlich die Verhältnisse, wie aus dem Gesetze der Massenwirkung vorherzusehen war.

Wie Noyes ferner experimentell und theoretisch nachwies, muss umgekehrt die Löslichkeit eines Salzes zunehmen, wenn man einen zweiten Elektrolyten hinzufügt, der mit dem ersten kein Ion gemeinsam besitzt. Fügen wir, um bei obigem Beispiel zu bleiben, zum Silberbromat etwa Kaliumnitrat, so werden sich in der Lösung eine Anzahl Silbernitrat- und Kaliumbromat-Moleküle bilden; die Folge davon wird eine Abnahme von Silberbromat-Molekülen sein, welche vom festen Salze ersetzt werden muss. In diesen sowie analogen Fällen ist die

---

[1]) O. **4.** 372 (1889).
[2]) O. **6.** 241 (1890).
[3]) O. **6.** 385 (1890).

Zunahme der Löslichkeit übrigens nur eine kleine; sie muss aber sehr gross werden, wenn man z. B. Salpetersäure zu einer gesättigten Lösung von Silberacetat hinzufügt, weil hier wegen der Kleinheit der Dissociationskonstanten der Essigsäure eine sehr erhebliche Menge nicht dissociirter Essigsäuremoleküle infolge des Zusatzes gebildet wird und daher, damit das Produkt von Silberionen und Acetionen wieder seinen früheren Werth erreicht, eine erhebliche Menge festen Silberacetats in Lösung gehen muss. Auf dieselbe Weise erklärt sich auch die von Ostwald[1]) eingehend untersuchte Vergrösserung der Löslichkeit von Calciumoxalat bei Gegenwart von Säuren, sowie die hierbei beobachtete Regelmässigkeit, dass jene um so grösser sich ergab, je stärker die Säure dissociirt war.

Reaktion zwischen beliebig vielen festen Stoffen und ihrer Lösung. Dieser allgemeine Fall erledigt sich in gleicher Weise, wie der analoge Fall bei gasförmigen Systemen; nur sind an Stelle der Partialdrucke die Konzentrationen der einzelnen Molekülgattungen oder ihre osmotischen Druckwerthe einzusetzen. Es ergibt sich auch hier der Satz, dass die aktive Masse der festen Stoffe konstant ist.

Ein hierher gehöriger Fall ist bereits von Guldberg und Waage (1867) untersucht worden, nämlich der Gleichgewichtszustand zwischen dem schwer löslichen Baryumsulfat und -karbonat, und den in Lösung befindlichen Sulfaten und Karbonaten des Kaliums. Im Sinne der älteren Auffassung würde es sich hier um die Reaktion

$$\underset{\text{fest.}}{BaSO_4} + \underset{\text{gel.}}{K_2CO_3} \rightleftarrows \underset{\text{fest.}}{BaCO_3} + \underset{\text{gel.}}{K_2SO_4}$$

handeln, und demgemäss würde sich die Beziehung ergeben, dass das Verhältniss des in Lösung befindlichen Karbonats zu dem des Sulfats konstant ist. Guldberg und Waage, die a Aequivalente Kaliumkarbonat und b Aequivalente Kaliumsulfat in wässeriger Lösung auf überschüssiges festes Baryumsulfat einwirken liessen und die Menge x des nach hinreichend langer Zeit gebildeten festen Baryumkarbonats bestimmten, fanden in der That obiges Verhältniss, nämlich $\frac{a - x}{b + x}$ annähernd konstant, wie folgende Tabelle zeigt:

b	a	x	$\frac{a - x}{b + x}$
0	3,5	0,719	3,9
0	1	0,176	4,7
0,25	2	0,200	4,0
0,50	2	0,000	4,0

Allein obige Auffassung führt häufig zu mit der Erfahrung schlecht stimmenden Resultaten, weil eben die elektrolytische Dissociation berücksichtigt werden muss. Darnach verläuft die Reaktion nach der Gleichung

[1]) J. pr. [2] **22.** 251 (1880).

$$\underset{\text{fest}}{BaSO_4} + \underset{\text{gel.}}{\overset{=}{CO_3}} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{BaCO_3} + \underset{\text{gel.}}{\overset{=}{SO_4}}$$

und die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes führt zu dem Schlusse, dass im Gleichgewicht das Verhältniss der in Lösung befindlichen SO_4-Ionen zu den CO_3-Ionen konstant sein muss. Ausserdem verlaufen in der Lösung bei einer Verschiebung des Gleichgewichtszustandes im Sinne obiger Reaktion gleichzeitig die Nebenreaktionen

$$K_2SO_4 \rightleftarrows 2\overset{+}{K} + \overset{=}{SO_4} \text{ und } K_2CO_3 \rightleftarrows 2\overset{+}{K} + \overset{=}{CO_3},$$

denen mittelst der Gleichung der Dissociationsisotherme Rechnung zu tragen ist. Beachtet man aber, dass obige beiden Elektrolyte als analog konstituirt annähernd im gleichen Dissociationszustande sich befinden, so ergibt sich daraus, dass auch die Gesammtmenge von in der Lösung befindlichem Sulfat in einem konstanten Verhältniss zum Karbonat stehen muss. Also nur gewissermaassen zufällig führt hier auch die ältere Auffassung zum richtigen Resultate; in anderen Fällen versagt sie durchaus, und wiederholt lösten sich die Widersprüche durch Zuhülfenahme der elektrolytischen Dissociationstheorie.

Mehrere Phasen variabler Zusammensetzung; Dampfspannung von Lösungen. Es seien nun einige Gleichgewichtsfälle inhomogener Systeme betrachtet, bei denen mehrere Phasen von variabler Zusammensetzung vorkommen, die im gasförmigen oder flüssigen Aggregatzustande sich befinden können.

Der Gleichgewichtszustand, welcher sich zwichen einer verdünnten Lösung nicht merklich flüchtiger Stoffe und dem Dampfe, welchen sie entsendet, herstellt, ist durch die van't Hoff'sche Dampfdruckformel völlig bestimmt, wonach die relative Dampfdruckerniedrigung, welche das Lösungsmittel durch Zusatz eines fremden Stoffes erfährt, gleich dem Verhältniss der Zahl gelöster Moleküle zu derjenigen des Lösungsmittels ist (S. 88). Für konzentrirte Lösungen ist dies Gesetz wenigstens zur ersten Orientirung geeignet. Bei der Berechnung der Dampfspannungserniedrigung, welche das Wasser durch Auflösen von Salz erfährt, ist natürlich die elektrolytische Dissociation in Betracht zu ziehen, weil die freien Ionen die Spannkraft in gleicher Weise herunterdrücken, wie jedes andere, im freien Bewegungszustand befindliche Molekül.

Im Sinne der kinetischen Betrachtungsweise chemischer Gleichgewichte haben wir auch das vorliegende als ein dynamisches aufzufassen; bei Koexistenz einer wässerigen Salzlösung und Wasserdampf werden also in jedem Augenblick aus jedem Oberflächenstück einer Lösung ebensoviel Wassermoleküle herausfahren, wie sich durch Kondensation niederschlagen, allein es war bisher nicht möglich, durch kinetische Betrachtungen die Beziehung zwischen dem osmotischen Druck einer Lösung und ihrer Dampfspannung abzuleiten, zu welcher wir durch eine thermodynamische Schlussweise S. 82 gelangt sind. Die Schwierigkeiten, welche sich dieser wichtigen Aufgabe entgegenstellen, sind derselben Art, wie wir ihnen bei dem Versuche begegneten, die Gesetze des osmotischen Druckes molekulartheoretisch zu begründen (S. 110).

Wir wollen jetzt den entgegengesetzten extremen Fall betrachten, dass aus der Lösung nur oder wenigstens überwiegend der gelöste Stoff verdampft, dass also ihr Dampfdruck von letzterem ausgeübt wird und der von der Lösung entsendete Dampf fast ausschliesslich aus den Molekülen des gelösten Stoffes besteht. Wenn der gelöste Stoff als solcher und im Gaszustande bei gleicher Konzentration unter gleichem osmotischen bezw. Gasdruck steht oder mit anderen Worten bei der Verdampfung seinen Molekularzustand nicht ändert, so muss nach dem S. 90 Erschlossenen Proportionalität zwischen den Konzentrationen des gelösten Stoffes in den beiden Phasen des betrachteten Systems stattfinden; es gilt unter diesen Umständen Henry's Absorptionsgesetz.

Bezeichnet π den osmotischen Druck des gelösten Stoffes und p den Gasdruck, unter welchem er in dem mit der Lösung in Berührung befindlichen Dampfraume vorhanden ist, so ist bei konstanter Temperatur

$$\pi = Lp.$$

Den Proportionalitätsfaktor L bezeichnen wir als Löslichkeitskoeffizienten des betreffenden Stoffes; er steht mit dem Absorptionskoeffizienten, unter welchem man nach Bunsen[1]) das von der Volumeneinheit des Lösungsmittels bei 760 mm Druck absorbirte Gasvolum (bei 0^0 und unter 760 mm Druck gedacht) versteht, in der einfachen Beziehung, dass er aus Letzterem durch Multiplikation mit $(1 + 0{,}00366\, t)$ erhalten wird, wenn t die Versuchstemperatur bezeichnet.

Die Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Gasdruck lässt sich leicht molekulartheoretisch verstehen; wenn die Lösung mit dem Dampfraume im Gleichgewichte sich befindet, so werden in jedem Augenblicke ebensoviel Moleküle des gelösten Stoffes aus der Lösung herausfahren wie aus dem Gasraume sich niederschlagen; da nun aber die Menge sowohl der verdampfenden wie der sich niederschlagenden Moleküle ihrer Anzahl, also den Konzentrationen in der Lösung und im Dampfraum proportional sein muss, so wird auch zwischen letzteren beiden Proportionalität stattfinden. Man sieht so auch, wie die Gleichheit der Molekulargrösse in Lösung und im Gasraum eine nothwendige Bedingung für die Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes bildet, weil andernfalls die Anzahl der herausfahrenden und sich niederschlagenden Moleküle den Konzentrationen nicht proportional sein könnte. Sind verschiedene auf einander nicht einwirkende Molekülgattungen zugegen, so findet natürlich auch keine gegenseitige Beeinflussung statt, d. h. von einem Gemische verschiedener Gase löst sich jedes einzelne so, als ob die andern gar nicht zugegen wären. (Absorptionsgesetz von Dalton.)

Vertheilungssatz. Aber auch der Fall, dass mehrere, mit einander im chemischen Umsatze befindliche Molekülgattungen gleichzeitig aus einem beliebigen Lösungsmittel verdampfen, lässt sich mittelst einer kinetischen Betrachtungsweise auf den obigen Fall zurückführen. Dieselbe Ueberlegung nämlich, welche wir soeben für nur eine Molekülgattung angestellt haben, lässt sich unverändert auf jede einzelne über-

---

[1]) Gasometrische Methoden, Braunschweig 1877.

tragen, welche an dem chemischen Gleichgewichtszustande partizipirt, der sich in der Lösung und in dem damit in Berührung befindlichen Dampfraume hergestellt hat. Wir gelangen zu dem Resultate, dass bei gegebener Temperatur für jede Molekülgattung ein konstantes Theilungsverhältniss zwischen einem Lösungsmittel und Dampfraum stattfindet, unabhängig von der Gegenwart anderer Molekülgattungen, gleichgültig ob sie mit jener im chemischen Umsatze sich befinden oder nicht. (Nernst.[1])

Der Vertheilungssatz ist ohne Weiteres auf die Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln zu übertragen, wovon weiter unten die Rede sein wird; dass die Formeln, zu welchen man bei Anwendung dieses Satzes gelangt, sich auch thermodynamisch streng begründen lassen, ist von Riecke[2]) gezeigt worden.

Gleichzeitige Verdampfung von Lösungsmitteln und gelösten Stoffen. Dieser in der Natur allein vorkommende Fall erledigt sich durch Kombination der soeben mitgetheilten Gesetze: es ergibt sich so:

1. Der Partialdruck des Lösungsmittels in dem mit der Lösung im Gleichgewichte befindlichen Dampfe ist gleich dem Dampfdruck p des reinen Lösungsmittels bei der betreffenden Temperatur, vermindert um die Erniedrigung durch die gelösten Stoffe, welche sich nach der van't Hoff'schen Dampfdruckformel zu

$$p \frac{n}{N + n}$$

berechnet, worin n die Gesammtzahl gelöster Moleküle bedeutet, die auf N Moleküle des Lösungsmittels kommen.

2. Die Dampftensionen p_1, p_2 .. der gelösten Stoffe lassen sich nach den Formeln

$$p_1 = \frac{\pi_1}{L_1}, \; p_2 = \frac{\pi_2}{L_2} \dots$$

berechnen, wenn π_1, π_2 .. die osmotischen Partialdrucke der einzelnen in Lösung befindlichen Molekülgattungen und L_1, L_2 .. ihre Löslichkeitskoeffizienten bedeuten. Die Partialdrucke der einzelnen Molekülgattungen im Dampfraum sind also den Konzentrationen in der Lösung proportional. Wenn mit Aenderung der Konzentrationen weder in der Lösung noch im Gaszustande eine Aenderung des Molekularzustandes (Dissociation oder sonstige Reaktion zwischen den gelösten und verdampfenden Stoffen) verbunden ist, so wird auch der Gesammtdruck der gelösten Stoffe im gesättigten Dampfe proportional der Konzentration in der Lösung sein, aber dies hört auf, wenn eine mit Aenderung der Molekülzahl verbundene Verschiebung des zwischen den gelösten Stoffen bestehenden Gleichgewichtszustandes bei Aenderung der Konzentration vor sich geht.

Zur Prüfung dieser Forderungen seiner Theorie hat Verfasser das Gleichgewicht zwischen Lösungen von Essigsäure in Benzol und ihrem gesättigten Dampfe untersucht. Essigsäure ist in Lösung sowohl wie

---

[1]) O. 8. 110 (1891); vergl. auch Aulich, O. 8. 105.
[2]) O. 7. 97 (1891).

als Dampf ein Gemisch von Molekülen der Grösse (CH_3COOH) und ($CH_3COOH)_2$, und da der Dissociationszustand mit der Konzentration sich ändert, so war zu erwarten, dass für den Dampf der Essigsäure Henry's Gesetz keine Gültigkeit besitzt. Die Messungen des Partialdruckes des Essigsäuredampfes geschahen durch Bestimmung der Siedepunktsänderungen, welche durch Zusatz von Essigsäure zum Benzol hervorgerufen wurden und durch Beckmann's Apparat sich scharf messen liessen. Aus den Aenderungen des Siedepunktes lässt sich durch eine einfache thermodynamische Formel der gesuchte Partialdruck berechnen. In der folgenden Tabelle bedeuten m die Anzahl g gelöster Essigsäure auf 100 g Benzol, x den Dissociationsgrad derselben in der Lösung, wie er sich für verdünnte Lösungen den Siedepunktsbestimmungen verwandter nicht flüchtiger Säuren mit ziemlicher Sicherheit entnehmen und für die verschiedenen Konzentrationen nach der Gleichung der Dissociationsisotherme

$$\frac{m x^2}{1 - x} = \text{konst.}$$

berechnen lässt. p ist der aus den Siedepunktsänderungen abgeleitete, in mm Hg ausgedrückte Partialdruck des Essigsäuredampfes.

m	x	p beob.	p ber.	Δ	ξ
0,150	0,20	2,4	2,6	2,24	0,87
0,663	0,10	6,5	6,5	2,44	0,70
1,64	0,065	11,8	11,6	2,61	0,60
1,87	0,061	12,9	12,6	2,63	0,58
2,60	0,055	15,7	15,7	2,71	0,54
4,13	0,042	16,1	21,4	2,81	0,48
5,00	0,038	21,8	23,9	2,83	0,47
6,83	0,033	31,4	31,1	2,96	0,40
7,53	0,031	33,5	33,4	2,99	0,38
8,42	0,029	36,4	36,5	3,02	0,36

Von Proportionalität zwischen m und p, wie es das Henry'sche Gesetz in der gewöhnlichen Fassung verlangen würde, ist nicht die Rede; wohl aber gilt dasselbe für die beiden einzelnen Molekülgattungen, das doppelte und das einfache Molekül, welche den Essigsäuredampf bilden. Es muss also die Zahl der normalen Moleküle in Lösung proportional ihrer Zahl im Dampfe sein.

In Lösung nun entspricht die Zahl der normalen Moleküle dem Werthe von $\sqrt{m(1 - x)}$. Für den Gaszustand berechnet sich der Dissociationskoeffizient ξ aus der Dampfdichte Δ der Essigsäure zu

$$\xi = \frac{4,146 - \Delta}{\Delta},$$

worin 4,146 der dem Werthe $\xi = o$ entsprechende Grenzwerth der Dampfdichte der Essigsäure darstellt. Die der Beobachtungstemperatur (Siedepunkt des Benzols = 80°) entsprechenden Dampfdichten Δ sind in der fünften Kolumne aus einer von Gibbs[1]) gegebenen, an der

[1]) Sil. Journ. **18.** 371 (1879).

Erfahrung gut bestätigten Formel und in der letzten Kolumne die dazu gehörigen Dissociationskoeffizienten berechnet. Da nun die Anzahl normaler Moleküle in der Volumeinheit des Dampfes proportional ist dem Produkte aus der in der Volumeinheit befindlichen Masse des Essigsäuredampfes und seinem Dissociationskoeffizienten, also dem Ausdruck

$$\Delta p \frac{4,146 - \Delta}{\Delta} = p(4,146 - \Delta),$$

so muss Proportionalität zwischen den Werthen von

$$\sqrt{m(1-x)} \text{ und } p(4,146 - \Delta)$$

bestehen. Thatsächlich finden wir denn auch, dass die in der vierten Kolumne nach der Formel

$$p = 14,4 \frac{\sqrt{m(1-x)}}{4,146 - \Delta} \text{ mm Hg}$$

berechneten Werthe von p mit dem Ergebniss der Beobachtung in ausgezeichneter Weise übereinstimmen. Der Proportionalitätsfaktor 14,4 entspricht dem Löslichkeitskoeffizienten der CH_3COOH-Moleküle. Aehnliche Resultate lieferte die Messung der Tensionen ätherischer Lösungen von Wasser, welches ähnlich wie Essigsäure Neigung zur Bildung von Doppelmolekülen $(H_2O)_2$ zeigt.

Theorie der fraktionirten Destillation. Ueber die Dampfspannungen von Gemischen zweier in allen Verhältnissen sich lösender Flüssigkeiten lässt sich auf Grund der vorstehend entwickelten Gesetze Folgendes vorhersehen. Wenn wir die eine Flüssigkeit B in geringer Menge zu A hinzusetzen, so wird einerseits die Dampfspannung von A nach Maassgabe der hinzugefügten Molekülzahl vermindert, anderseits wird der totale Dampfdruck der entstehenden Lösung durch den Umstand vergrössert, dass auch die gelöste Menge von B Dämpfe entsendet, und zwar ist der Partialdruck von B in dem mit der entstandenen Lösung im Gleichgewichte befindlichen Dampfe um so grösser, je kleiner der Löslichkeitskoeffizient des Dampfes von B gegenüber der Flüssigkeit A ist. Je nachdem die erste oder die zweite Wirkung des Zusatzes überwiegt, wird der Dampfdruck der Lösung kleiner oder grösser sein als derjenige des reinen Lösungsmittels. Dasselbe gilt natürlich für die aus geringem Zusatz von A zum Lösungsmittel B entstehende Lösung, die ebenfalls je nach Umständen einen kleineren oder grösseren Dampfdruck besitzen kann als das reine Lösungsmittel. Da nun die Eigenschaften des Gemisches stetig mit der Zusammensetzung variiren müssen, so werden, was seine Dampfspannung in ihrer Abhängigkeit von dem Mengenverhältniss der beiden Flüssigkeiten betrifft, folgende drei charakteristische Fälle zu unterscheiden sein:

1. Der Dampf von A ist in B, und der Dampf von B in A leicht löslich. Dann wird sowohl bei geringem Zusatz von A zu B wie von B zu A die Dampfspannung der reinen Lösungsmittel sinken. Gehen wir vom reinen Lösungsmittel A aus, dessen Dampfdruck bei der betreffenden Temperatur p_1 betrage, und fügen successive wachsende Mengen von B hinzu, so wird der Dampfdruck anfänglich abnehmen,

ein Minimum erreichen, um hierauf wieder zu steigen und schliesslich bei sehr grossem Zusatz von B dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels B, nämlich p_2 sich zu nähern. Dies Verhalten zeigen u. A., wie aus den eingehenden Untersuchungen Konowalows[1]) hervorgeht, Mischungen von Wasser und Ameisensäure.

2. Der Dampf von A ist in B und der Dampf von B in A wenig löslich. Dann wird sowohl bei geringem Zusatz von A zu B wie von B zu A die Dampfspannung des reinen Lösungsmittels steigen. Bei successivem Zusatz von B zu A wird also der Dampfdruck der Lösung anfänglich grösser als p_1 werden, ein Maximum erreichen und schliesslich bei grossem Ueberschuss von B wieder sinken und dem Werthe p_2 sich nähern. Dies Verhalten zeigen z. B. Mischungen von Wasser und Propylalkohol.

3. Der Dampf der einen Flüssigkeit ist in der andern leicht, derjenige der andern in der ersten schwer löslich. Es sei bei geringem Zusatz von B zu A etwa die Dampfspannung der entsprechenden Lösung kleiner, bei geringem Zusatz von A zu B umgekehrt grösser als diejenige des reinen Lösungsmittels. Wenn nun der Dampfdruck p_1 von A grösser als der Dampfdruck p_2 von B ist, so wird bei successivem Zusatz von B zu A die Dampfspannung der Lösung kontinuirlich, ohne Maxima oder Minima zu passiren, von p_1 bis p_2 sinken. Dies ist der Fall bei Zusatz von Wasser zu Methylalkohol oder Aethylalkohol (Konowalow). Aber denkbar wäre auch der Fall, dass p_2 grösser als p_1. Dann würde bei Zusatz von B zu A der Dampfdruck der Lösung anfänglich kleiner werden als p_1, ein Minimum erreichen, hierauf wieder ansteigen bis zu einem Maximum, das über p_2 liegt, um bei sehr grossem Zusatz wieder bis auf p_2 zu sinken. Experimentell ist bis jetzt kein Beispiel für diesen letzteren Fall, soviel dem Verfasser bekannt, beobachtet worden.

Wir können nun leicht übersehen, wie die Verhältnisse bei einem isothermen Verdampfen der Lösung sich gestalten müssen, welches wir etwa durch Heben eines Stempels in einem die Lösung enthaltenden Cylinder vollzogen uns denken können. Der Dampf der Lösung wird im allgemeinen eine andere Zusammensetzung haben als diese selber und somit wird infolge der Verdampfung die Lösung ihre Zusammensetzung und gleichzeitig auch ihre Dampfspannung ändern. Die Aenderung der Zusammensetzung des Gemisches muss nun so erfolgen, dass seine Dampfspannung infolge der Verdampfung verkleinert wird; denn letztere geht eben in der Weise vor sich, dass die flüchtigeren Bestandtheile zuerst verdampfen. Also muss im Falle 1. das Gemisch mit minimaler Dampfspannung, im Falle 2. eines der beiden reinen Lösungsmittel (je nach dem Mengenverhältniss der ursprünglichen Lösung), im Falle 3., wenn wir von dem noch nicht realisirten (unrealisirbaren?) absehen, das Lösungsmittel mit der kleineren Dampfspannung nach genügend lange fortgesetzter Verdampfung zurückbleiben.

In der Laboratoriumspraxis lässt man aber Gemische nicht bei konstanter Temperatur, sondern fast immer bei konstantem Drucke verdampfen, z. B. bei Atmosphärendruck sieden und destilliren. Da

---

[1]) Wied. **14.** 34 (1881).

im allgemeinen dem Dampfe eine wesentlich andere Zusammensetzung zukommt, wie der zurückbleibenden Lösung, so besitzt man in dieser Operation eine der wichtigsten und bequemsten Trennungsmethoden der Stoffe. Die Trennung wird natürlich bei einmaliger Destillation nie vollständig, kann aber durch gesondertes Auffangen der bei verschiedenen Temperaturen übergehenden Destillate („fraktionirte Destillation") und geeignetes Wiederholen der Operation häufig sehr weit getrieben werden. Der Satz, dass die Aenderung der Zusammensetzung der Lösung immer so erfolgen muss, dass ihre Dampfspannung abnimmt, erhält hier die Fassung, dass während der Destillation der Siedepunkt steigen muss. Man übersieht nun leicht, dass man beim Fall 1. als schwerst flüchtigen Rückstand schliesslich zu dem Gemisch mit minimaler Dampfspannung und als Produkt der häufig genug wiederholten fraktionirten Destillation zu einem der beiden reinen Lösungsmittel gelangt; und zwar wird dasjenige das schliessliche Destillat bilden, welches bezüglich der Zusammensetzung, die dem Gemische minimaler Dampfspannung zukommt, im Ueberschuss zugegen war. Beim Fall 2. erhält man umgekehrt als schliessliches Destillat ein Gemisch von der Zusammensetzung, wie es der maximalen Dampfspannung entspricht, und als schwerst flüchtigen Rückstand eines der reinen Lösungsmittel, welches im Ueberschuss zugegen war. Nur beim Fall 3. kann man durch häufig genug wiederholte Operation zu einer vollständigen Trennung beider Bestandtheile des Gemisches gelangen.

Es lassen sich also unter gewissen, soeben näher erörterten Bedingungen Gemische von konstantem Siedepunkt herstellen; man hat wohl gelegentlich derartige Gemische (z. B. eine mit unverändertem Siedepunkte destillirende wässerige Lösung von Chlorwasserstoff) als chemische Verbindungen (z. B. Hydrate) angesprochen, deren hauptsächlichstes Merkmal ja eben die Fähigkeit bildet, unverändert zu destilliren, allein mit Unrecht. Abgesehen davon, dass wir die Eigenschaft eines solchen Gemisches auf das sozusagen zufällige Zusammentreffen zurückgeführt haben, dass die Tensionen des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels in einem der Konzentration der Lösung entsprechenden Verhältnisse stehen, und nur aus diesem Grunde der von dem Gemisch entsandte Dampf die gleiche Zusammensetzung besitzt wie jenes, variirt das Mengenverhältniss der Komponenten mit dem Druck, unter welchem wir die Destillation vornehmen.

Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten. Viele Flüssigkeiten haben die Eigenschaft, sich gegenseitig nur theilweise zu lösen, wie z. B. Wasser und Aether. Jeder Temperatur entspricht eine Löslichkeit der einen in der andern und umgekehrt. Der Zusammenhang zwischen diesen beiden gegenseitigen Löslichkeiten ist noch nicht klargestellt und man kennt hierüber bisher nur wenige empirische Thatsachen. Was den Einfluss der Temperatur anlangt, so steigen bisweilen die gegenseitigen Löslichkeiten mit der Temperatur; es kann dann vorkommen, wie es bei Wasser und Phenol[1]) der Fall ist, dass die Zusammensetzung der beiden Lösungen sich immer mehr nähert, bis sie die gleiche wird, d. h. vollkommene Mischbarkeit eintritt, eine an

[1]) Alexejew, Wied. A. **28.** 305 (1886).

die „kritische Temperatur" erinnernde Erscheinung. Bisweilen nehmen beide Löslichkeiten mit zunehmender Temperatur ab, oder schliesslich die eine steigt, die andere fällt mit der Temperatur, wie es bei Wasser und Aether der Fall ist; erwärmt man nämlich mit Aether gesättigtes Wasser oder kühlt mit Wasser gesättigten Aether ab, so beobachtet man in beiden Fällen eine Trübung der ursprünglich klaren Flüssigkeiten, woraus hervorgeht, dass die Löslichkeit des Aethers in Wasser mit der Temperatur abnimmt und diejenige des Wassers im Aether umgekehrt mit ihr ansteigt.

Der von zwei gegenseitig gesättigten Lösungen entsendete Dampf muss die gleiche Zusammensetznng besitzen; andernfalls würden ja eben die beiden Lösungen nicht mit einander im Gleichgewichte sein können. Der Partialdruck jedes einzelnen der beiden Bestandtheile muss ferner immer kleiner sein, als dem Dampfdrucke der beiden reinen Lösungsmittel entspricht, weil eben jedes der beiden letzteren durch Auflösung des andern eine Erniedrigung seiner Tension erfahren hat. Die Grösse dieser Erniedrigungen hängt natürlich von den Molekulargewichten und den gegenseitigen Löslichkeiten ab; sie sind sehr klein, wenn letztere nur eine minimale ist, wie es z. B. bei Wasser und Schwefelkohlenstoff der Fall ist, und es ist in solchen Fällen der resultirende Dampfdruck einfach gleich der Summe der beiden Dampfdrucke, welche den beiden Flüssigkeiten für sich zukommen.

Wird in einer der beiden sich gegenseitig nur beschränkt lösenden Flüssigkeiten ein dritter Stoff aufgelöst, so nimmt die Löslichkeit jener gegenüber der andern nach Maassgabe des früher mitgetheilten Löslichkeitsgesetzes ab. (Vergl. S. 84.)

Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln. Die Gesetze, welche wir für die Verdampfung eines in Lösung befindlichen Stoffes, d. h. die Vertheilung eines Stoffes zwischen einer gasförmigen und flüssigen Phase oben ermittelten, lassen sich ohne Weiteres auch auf die Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei flüssigen Phasen übertragen, was ja nach den bekannten, wiederholt betonten Analogieen zwischen den Vorgängen der Verdampfung und der Auflösung nicht wunder nehmen kann. Indem wir unter Theilungskoeffizienten eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln das Verhältniss der räumlichen Konzentrationen verstehen, mit welchen jener in diesen beiden Lösungsmitteln nach Eintritt des Gleichgewichtszustandes vorhanden ist, gelangen wir durch einfache Uebertragung der S. 262 entwickelten Gesetze zu den folgenden Resultaten:

1. Besitzt der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln das gleiche Molekulargewicht, so ist der Theilungskoeffizient bei gegebener Temperatur konstant. (Vergl. auch S. 92.)

2. Bei Gegenwart mehrerer gelöster Stoffe vertheilt sich jede einzelne Molekülgattung so, als ob die andern nicht zugegen wären.

3. Befindet sich der gelöste Stoff nicht in einem einheitlichen Molekularzustande, sondern ist er in Dissociation begriffen, so gilt Satz 1. für jede der bei der Dissociation entstandenen Molekülgattungen, was auch unmittelbar aus Anwendung des Satzes 2. sich ergibt.

Die Diskussion der bisherigen, in Anbetracht der Wichtigkeit, welche dem Phänomen der Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei

Lösungsmitteln sowohl in theoretischer wie in praktischer Hinsicht beizumessen ist, allerdings sehr lückenhaften Beobachtungen [1]), sowie die zur Prüfung dieser seiner Theorie vom Verfasser [2]) angestellten Messungen dürfte die Richtigkeit obiger Sätze in Evidenz gesetzt haben, umsomehr als die aus ihnen sich ergebenden Formeln durch Riecke [3]) auch thermodynamisch abgeleitet worden sind.

Gefrieren und Auskrystallisiren von Lösungen. Mit dem Vorgange der Verdampfung eines Gemisches, nämlich der Abscheidung eines Theiles desselben in Gasform, ist in vieler Hinsicht das Ausfallen fester Stoffe aus der Lösung zu vergleichen. Man nennt diesen Vorgang Gefrieren einer Lösung, wenn derjenige Bestandtheil, welcher im Gemische vorwiegend vorhanden ist, nämlich das Lösungsmittel, ausfällt, und man nennt ihn Auskrystallisiren, wenn der gelöste Stoff in fester Form sich abscheidet. Gefrieren und Krystallisiren einer Lösung sind also durchaus unter demselben Gesichtspunkte zu betrachtende Vorgänge, und wenn wir keine verdünnte Lösung, wo der eine Bestandtheil im grossen Ueberschuss zugegen ist, sondern ein Gemisch beider Bestandtheile in vergleichbaren Mengen vor uns haben, so werden wir in der That im Zweifel sein, ob wir die Ausscheidung eines der beiden als Ausfrieren oder Auskrystallisiren zu bezeichnen haben.

In Wirklichkeit scheidet nun wahrscheinlich sich weder der eine noch der andere Bestandtheil in absolut reiner Form ab, sondern es krystallisirt vermuthlich immer ein isomorphes Gemenge beider aus, genau so wie strenggenommen jede Lösung ein Dampfgemisch entsendet, welches beide Bestandtheile enthält. Nur lehrt die Erfahrung, dass sehr häufig in dem auskrystallisirten Gemenge der eine Bestandtheil so sehr vorwiegt, dass wir von einer Ausscheidung in reiner Form sprechen können. Nach dieser Auffassung sind die beiden oben unterschiedenen Fälle also nur zwei Grenzfälle der in der Natur vorkommenden, und in der That sind Beispiele, wenn auch nicht in grosser Zahl, bekannt, wo aus der Lösung Lösungsmittel und gelöster Stoff als isomorphes Gemenge zur Abscheidung gelangen.

Gefrierpunkt verdünnter Lösungen. Die Erledigung des Falles, dass aus einer verdünnten Lösung das reine Lösungsmittel ausfriert, bietet keine Schwierigkeiten; denn der Gleichgewichtszustand zwischen dem festen Lösungsmittel und der Lösung ist vollkommen klargelegt durch die bereits früher besprochenen Gesetze (S. 89), die wir in folgender Weise zusammenfassen können:

1. Zusatz eines festen Stoffes erniedrigt den Gefrierpunkt in allen Fällen.

2. Die durch den fremden Stoff hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung des Lösungsmittels ist seiner Konzentration in der Mehrzahl der Fälle proportional (Blagden), in allen Fällen nämlich, wo der gelöste Stoff im Zustande der Lösung aus einheitlichen (nicht im Dis-

---

[1]) Berthelot u. Jungfleisch, A. ch. [4] **26.** 396 (1872); Berthelot, ibid. 408.

[2]) Gött. Nachr. vom 2. Aug. 1890; O. **8.** 110 (1891).

[3]) O. **7.** 97 (1891).

sociations- oder Polymerisationszustande befindlichen) Molekülen besteht (van't Hoff).

3. Die Gefrierpunktserniedrigung t, welche Zusatz eines fremden Stoffes vom Molekulargewichte hervorbringt, beträgt

$$t = E \frac{m}{M},$$

wenn m g des fremden Stoffes auf 100 g des Lösungsmittels kommen. E, die „molekulare Gefrierpunktserniedrigung", d. h. die Erniedrigung, welche durch Zusatz einer g-Molekel der fremden Substanz zu 100 g des Lösungsmittels würde hervorgerufen werden, variirt von Lösungsmittel zu Lösungsmittel (Raoult).

4. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung lässt sich aus der Schmelztemperatur T in absoluter Zählung und der Schmelzwärme r, ausgedrückt in g-cal. pro g-Substanz, nach der Formel

$$E = \frac{0{,}02\ T^2}{r}$$

theoretisch berechnen (van't Hoff).

Diese Gesetze ermöglichen es, bei bekannter Konzentration der Lösung den Temperaturpunkt durch Rechnung zu finden, wo (unter Atmosphärendruck) Lösung und festes Lösungsmittel neben einander beständig sind. Der Einfluss des Druckes auf den Gefrierpunkt einer Lösung ist noch nicht experimentell untersucht, aber in Anbetracht, dass die Schmelzwärme wohl kaum vom Drucke merklich beeinflusst wird, kann man vorhersehen, dass die Gefrierpunktserniedrigungen, welche das Lösungsmittel durch Zusatz fremder Substanz erfährt, vom äusseren Drucke ebenfalls so gut wie unabhängig sind. Die aufgeführten Gesetze gelten nur für verdünnte Lösungen streng und können bei konzentrirteren (z. B. 10—20%igen) nur mehr zur annähernden Orientirung dienen. Um sich von den Abänderungen, welche sie bei höheren Konzentrationen erfahren, Rechenschaft zu geben, liegen bereits beachtenswerthe Versuche[1]) vor. Es liegt auf der Hand, dass man hierbei einen ähnlichen Weg einschlagen muss, wie er von van der Waals zur Uebertragung der Gasgesetze auf stark komprimirte Gase mit so grossem Erfolge betreten ist.

Auskrystallisiren des gelösten Stoffes. Von dem Gleichgewichtszustande, um den es sich hier handelt, wenn der gelöste Stoff rein ausfällt, war bereits oben die Rede (S. 256). Hier sei nur noch im Anschluss an den vorstehenden Abschnitt auf den neuen Gesichtspunkt hingewiesen, den wir von ihm gewonnen haben. Wir können hiernach z. B. den Gleichgewichtszustand zwischen einem festen Salze und seiner gesättigten wässerigen Lösung so auffassen, dass der Gefrierpunkt des festen Salzes durch die Gegenwart des Wassers bis zu der Temperatur der gesättigten Lösung erniedrigt wurde. Während wir also einerseits mit gutem Rechte den Vorgang der Auflösung mit demjenigen der Verdampfung in Parallele setzen konnten, steht er andererseits

[1]) Bredig, O. **4.** 444 (1889); Noyes, O. **5.** 53 (1890).

seits in unleugbarer Analogie zum Schmelzen eines festen Lösungsmittels bei Gegenwart seiner Lösung.

Die sogen. Kryohydrate. Kühlt man eine mit festem Salze in Berührung befindliche wässerige Lösung hinreichend ab, so gelangt man schliesslich zum Gefrierpunkte der gesättigten Lösung, woselbst mit der Abscheidung von Eis eine Abscheidung des in Lösung befindlichen Salzes verbunden sein muss; in diesem Temperaturpunkte, welcher also bestimmt ist durch den Schnittpunkt der Löslichkeitskurve des betreffenden Salzes mit derjenigen Kurve, welche die Abhängigkeit des Gefrierpunktes der Lösung von ihrer Konzentration darstellt, fällt ein mechanisches (kein isomorphes) Gemenge von Eis und festem Salze gerade in dem Verhältnisse aus, welches der Konzentration der gesättigten Lösung entspricht. Eine derartige Lösung ändert bei theilweisem Gefrieren ihre Zusammensetzung nicht und muss daher einen konstanten, d. h. einen von der ausgefrorenen Menge unabhängigen Gefrierpunkt besitzen; sie erinnert in ihrem Verhalten deutlich an die S. 267 besprochenen Gemische von konstantem Siedepunkte; ein Grund aber, die „Kryohydrate" für eine chemische Verbindung zu halten, liegt hier ebenso wenig wie dort vor.

Gleichgewicht zwischen flüssigen und festen Lösungen. Der allgemeinste Fall, dass aus der Lösung ein isomorphes Gemenge von Lösungsmittel und gelöstem Stoffe auskrystallisirt, repräsentirt uns ein System, in welchem eine feste und eine flüssige Lösung im Gleichgewichte sich befindet. Nach den von van't Hoff durch seine „Theorie der festen Lösungen" (S. 111) erbrachten Gesichtspunkten beansprucht das Studium derartiger Gleichgewichtszustände ganz hervorragendes Interesse, weil man auf diesem Wege vielleicht am einfachsten zu einem Einblick in die Molekulargrösse und somit in die Molekularstruktur fester, speziell krystallisirter Stoffe wird gelangen können.

So vollständig wir die Gesetze, denen die bei Gegenwart fester Lösungen sich herstellenden Gleichgewichtszustände unterworfen sind, theoretisch vorhersehen und thermodynamisch begründen können, so mangelhaft ist ihre experimentelle Durchforschung bis heute geblieben. Wir werden nicht im Zweifel sein, dass die gleichen Gesetze, welche wir im Vorangegangenen für die im flüssigen Aggregatzustande befindlichen Lösungen entwickelt haben, ohne Weiteres auf die isomorphen Gemenge verschiedener Krystalle, auf die Metalllegirungen, auf die Absorption der Gase durch Metalle, kurz auf alle diejenigen Fälle werden übertragen dürfen, wo wir einen homogenen, durch gegenseitige molekulare Durchdringung entstandenen und im festen Aggregatzustande befindlichen Komplex vor uns haben.

So muss die Dampfspannung und Lösungstension fester Stoffe, wenn ihnen fremde Substanzen beigemengt werden, so dass molekulare (nicht grob mechanische) Mischung erfolgt, nach den gleichen Gesetzen erniedrigt werden, die für Flüssigkeiten gelten; der Vertheilungssatz wird auch für den Fall seine Gültigkeit bewahren, wo ein gelöster Stoff in nicht zu grossen Konzentrationen sich zwischen einer festen und zwischen einer gasförmigen oder flüssigen Phase vertheilt. Systematische experimentelle Untersuchungen jedoch, welche die Prüfung obiger

Gesetze zum Gegenstande haben und mit besonderer Aussicht auf Erfolg wohl hauptsächlich über die Löslichkeit isomorpher Gemenge anzustellen wären, sind bisher noch nicht zur Ausführung gelangt, wenn es auch nicht an Erfahrungsthatsachen mangelt, welche der obigen Auffassung günstig sind [1]); besonders erinnert das verschiedene Verhalten isomorpher Stoffe, welche theils in allen Verhältnissen, theils nur innerhalb gewisser Grenzen (Ueberschuss des einen oder des andern Bestandtheiles) zusammenkrystallisiren können (S. 74), an die gegenseitige Löslichkeit zweier Flüssigkeiten, die zuweilen eine unbeschränkte (Wasser und Alkohol), zuweilen aber eine begrenzte ist (Wasser und Aether).

Auch dafür, dass die Löslichkeit der einzelnen Salze in isomorphen Gemengen kleiner ist, als für sich allein, liegen Anzeichen vor; hier kommt aber, was nicht zu übersehen ist, als ein zweiter Faktor die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Elektrolyten (S. 257) hinzu. Ferner ist bei derartigen Versuchen, was häufig nicht genügend beachtet wurde und worauf besonders Ostwald [2]) hingewiesen hat, zu berücksichtigen, dass man von der Sättigung einer Lösung immer nur bezüglich ganz bestimmter fester Stoffe, die gerade zugegen sind, sprechen darf. Bei der gleichzeitigen Lösung zweier Salze A und B, die in allen Verhältnissen zusammenzukrystallisiren vermögen, gibt es also Sättigungsgleichgewichte bezüglich

1. der beiden reinen Salze A und B;
2. eines isomorphen Gemenges von A und B;
3. eines isomorphen Gemenges und des reinen Salzes A;
4. eines isomorphen Gemenges und des Salzes B.

Es werden sich zuweilen alle diese Gleichgewichte realisiren lassen; stabil wird im gegebenen Falle jedoch nur das Gleichgewicht 2. sein, in welches nach hinreichender Zeit die andern übergehen müssen.

Bisweilen haben zwei Salze die Fähigkeit, nur in einem ganz bestimmten molekularen Verhältniss zusammenzukrystallisiren (wie z. B. $CuSO_4$ und K_2SO_4 das molekulare Gemenge $CuSO_4 + K_2SO_4$ bilden); man bezeichnet derartige Komplexe, die vollkommen den krystallwasserhaltigen Verbindungen an die Seite zu stellen sind, als „Doppelsalze“ und fasst sie gewöhnlich als chemische Verbindungen auf. In diesem Falle wird neben einer Lösung der beiden Salze nur das Doppelsalz mit Ueberschuss des einen oder andern Bestandtheiles stabil sein, wenn auch die andern der obigen entsprechenden Sättigungsgleichgewichte ebenfalls realisirbar sind.

Gelangt aus einer Lösung beim theilweisen Gefrieren nicht das reine Lösungsmittel, wie es bei den wässerigen Lösungen der Salze der Fall ist, sondern ein isomorphes Gemenge von Lösungsmittel und gelöstem Stoffe zur Abscheidung, so verlieren natürlich die Raoult-van't Hoff'schen Gesetze ihre Gültigkeit; van't Hoff weist durch eine thermodynamische Betrachtung nach, dass unter diesen Umständen die Gefrierpunktserniedrigung stets kleiner sein muss, als sie sich aus den gewöhnlichen Formeln berechnet. Könnte man eine feste Lösung herstellen, welche beim Schmelzen das Lösungsmittel rein im flüssigen

---

[1]) Vergl. van't Hoff, O. **5.** 332 (1890).

[2]) Allg. Chemie, II. Aufl. 1076 ff. Leipzig 1891 und vergl. auch Trevor, O. **7.** 468 (1891).

Zustande abscheidet, so müsste ihr Schmelzpunkt sogar höher liegen, als derjenige des reinen Lösungsmittels. Auch hierüber fehlt es vor der Hand an Erfahrungen; ein sehr merkwürdiger und wohl ganz exzeptioneller Fall ist kürzlich von Küster[1]) beobachtet worden, welcher fand, dass aus flüssigen Gemischen von C_5Cl_6O (Hexachlor-α-keto-γ-R-penten) und C_5Cl_5BrO (Pentachlormonobrom-α-keto-γ-R-penten), zwei Stoffen, die in physikalischer wie chemischer Hinsicht sich ausserordentlich ähneln, Mischkrystalle zum Ausfrieren kommen, welche die beiden Komponenten im gleichen Mengenverhältniss enthalten, wie sie in der zurückbleibenden Lösung vorhanden sind; derartige Lösungen weisen also, in gewisser Hinsicht den Kryohydraten vergleichbar (S. 271), einen konstanten, d. h. von der ausgeschiedenen Menge unabhängigen Schmelzpunkt auf. Der Gefrierpunkt der gegenseitigen Lösungen berechnet sich nach der Mischungsregel aus den Schmelzpunkten der reinen Substanzen (87,5 und 97,7°).

V. Kapitel.

Chemische Kinetik.

Allgemeines. Die Hypothese von Guldberg und Waage, wonach der totale Fortschritt einer in einem homogenen System verlaufenden Reaktion gegeben ist durch die Differenz der beiden Geschwindigkeiten, mit welchen der Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts und umgekehrt sich vollzieht, enthält, wie schon früher (S. 193) betont, das Grundgesetz der chemischen Kinetik. Es ist hiernach in jedem Augenblick die Geschwindigkeit einer Reaktion, d. h. die in einem Zeitmomente im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts umgesetzte Menge dividirt durch das Zeitmoment, gegeben durch die Geschwindigkeitskonstante des Umsatzes im Sinne der Gleichung von links nach rechts, multiplizirt mit den aktiven Massen der auf der linken Seite der Gleichung stehenden Molekülgattungen, vermindert um die Geschwindigkeitskonstante des Umsatzes im Sinne der Gleichung von rechts nach links, wiederum multiplizirt mit den aktiven Massen der auf der rechten Seite der Gleichung stehenden Molekülgattungen.

Findet also z. B. eine homogene Reaktion nach dem einfachen Schema

$$A_1 + A_2 = A_1' + A_2'$$

statt, und sind c_1 und c_2, c_1' und c_2' die Konzentrationen der vier reagirenden Molekülgattungen A_1, A_2, A_1', A_2', bedeutet ferner dc_1 die Abnahme, welche c_1 in dem Zeitmoment dt erfährt, wo dann natürlich diejenige von c_2 ebenso gross ist, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke

$$-\frac{dc_1}{dt} = k c_1 c_2 - k' c_1' c_2',$$

worin k und k′ die Geschwindigkeitskoeffizienten der beiden entgegen-

[1]) O. **5.** 602 (1889).

gesetzten Reaktionen darstellen. Es sind diese bei konstanter Temperatur konstant, nehmen aber ausnahmslos mit steigender Temperatur ausserordentlich stark zu; die Anwendung obiger Grundgleichung ermöglicht sich demgemäss nur unter der Voraussetzung, dass die Reaktion isotherm verläuft, dass also nicht etwa die beim Fortschritt der Reaktion entwickelte oder absorbirte Wärme eine Temperaturänderung des Systems verursacht.

Es seien nun zur Zeit $t = o$ die Konzentrationen der vier Substanzen a_1 a_2, a_1' a_2', und es habe sich zur Zeit t die Menge von x g-Molekeln der Substanz a_1 und demgemäss auch a_2 umgesetzt; dann schreibt sich obige Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(a_1 - x)(a_2 - x) - k'(a_1' + x)(a_2' + x);$$

bei Kenntniss von k und k' und bei Berücksichtigung der Anfangsbedingung, dass zur Zeit $t = o$ auch $x = o$ ist, gelangt man durch Integration zu einer völligen Beschreibung des Reaktionsverlaufes, und ebenso hat man zu verfahren, wenn der Reaktionsverlauf durch eine Gleichung mit beliebig vielen reagirenden Molekülgattungen gegeben ist. Die Ermittelung der Konzentrationsverhältnisse im Gleichgewichtszustande ($\frac{dx}{dt} = o$) ergibt, wie im zweiten Kapitel dieses Buchs ausführlich dargelegt, das Verhältniss der beiden Geschwindigkeitskonstanten.

Eine wesentliche Vereinfachung bietet nun der Fall, den wir bei der weitaus grössten Mehrzahl der bisher auf ihren Verlauf untersuchten Reaktionen antreffen werden, dass nämlich die Reaktion fast vollständig in dem einen Sinne der Gleichung, z. B. von links nach rechts, verläuft; es bedeutet dies, dass von den beiden partiellen Reaktionsgeschwindigkeiten die eine sehr gross gegen die andere, oder dass k sehr gross gegen k' zu setzen ist. Dann reduzirt sich die rechte Seite der Differentialgleichung auf das positive Glied und man erhält einfach die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke proportional dem Produkte der aktiven Massen der auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung stehenden Molekülgattungen.

Die Zuckerinversion. Rohrzucker zerfällt in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Säuren so gut wie absolut vollständig in Dextrose und Lävulose; der Vorgang geht so langsam vor sich, dass man ihn bequem messend verfolgen kann, und zwar erkennt man den Fortschritt der Reaktion sehr einfach und äusserst scharf durch polaristrobometrische Analyse. Der nicht invertirte Theil dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts, während das Gemisch der Inversionsprodukte linksdrehend ist; bedeutet α_0 den (positiven) Drehungswinkel zur Zeit $t = o$, welcher der anfänglichen Zuckermenge a entspricht, α_0' den (negativen) Drehungswinkel nach vollständiger Inversion, und α den zur Zeit t wirklich beobachteten, so ergibt sich, da alle Substanzen der Konzentration proportional drehen:

$$x = a\,\frac{\alpha_0 - \alpha}{\alpha_0 + \alpha_0'}.$$

Zur Zeit $t = o$ ist $\alpha = \alpha_0$, d. h. auch $x = o$; zur Zeit $t = \infty$, nach vollständiger Inversion, wird $\alpha = -\alpha_0'$, d. h. $x = a$.

Die Zuckerinversion ist auf ihren Verlauf von einer grossen Anzahl Forscher, Wilhelmy (1850), Löwenthal und Lenssen (1862), Fleury (1876), Ostwald (1884), Urech (1884), Spohr (1885, 1886 und 1888), Arrhenius (1889) u. A. untersucht worden und spielt in der Geschichte der Verwandtschaftslehre eine ganz hervorragende Rolle, welche eine etwas eingehendere Besprechung rechtfertigt. Ihrem Verlaufe nach der Gleichung

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6$$

entsprechend lehrt das Massenwirkungsgesetz, dass die Inversionsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke dem Produkte der Konzentrationen von Wasser und Rohrzucker, oder da ersteres in grossem Ueberschuss vorhanden ist und in seiner Konzentration durch den Reaktionsverlauf nur äusserst minimale Aenderung erleidet, einfach der Konzentration der Zuckermenge selber proportional sein muss. Es ist also

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x);\ \text{Anfangsbedingung: für } t = o \text{ auch } x = o,$$

worin k den Inversionskoeffizienten bedeutet. Die Integration dieser Gleichung liefert

$$-\ln(a - x) = kt + \text{konst.}$$

und die Anfangsbedingung

$$-\ln a = \text{konst.}$$

woraus sich

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x} = \frac{1}{t}\ln\frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$$

ergibt. Diese Gleichung ist bereits vor Aufstellung des Gesetzes der Massenwirkung von Wilhelmy gefunden und experimentell geprüft worden; in der That liegt ja auch die zu obiger Gleichung unmittelbar hinführende Annahme sehr nahe, dass in jedem Zeitmoment ein konstanter Bruchtheil des Zuckers invertirt wird. Die einfache Bedeutung des Inversionskoeffizienten ist die, dass sein reziproker Werth mit ln 2 multiplizirt die Zeit angibt, deren es zur Inversion der Hälfte der Gesammtmenge bedarf, wie sofort ersichtlich, wenn wir $x = \frac{a}{2}$ setzen.

Wie gut obige Gleichung durch die Erfahrung bestätigt wird, zeigt folgende Tabelle, welche sich bei der Inversion von 20%iger Zuckerlösung bei Gegenwart von 0,5 normaler Milchsäure und einer Temperatur von 25° ergab:

t (in Minuten)	α	$\frac{1}{t} \overset{10}{\log} \frac{a}{a-x}$
0	34,50°	—
1435	31,10	0,2348
4315	25,00	0,2359
7070	20,16	0,2343
11360	13,98	0,2310
14170	10,61	0,2301
16935	7,57	0,2316
19815	5,08	0,2291
29925	— 1,65	0,2330
∞	— 10,77	—
	Mittel:	0,2328

Da es uns nur auf die Prüfung der Konstanz des in der dritten Kolumne verzeichneten Ausdrucks ankommt, so können wir anstatt des natürlichen auch den Brigg'schen Logarithmus einführen.

Die Zuckerinversion erfolgt mit merklicher Geschwindigkeit nur bei Gegenwart einer Säure, deren Menge aber während der Reaktion unverändert bleibt; eine derartige Wirkung nennt man bekanntlich eine „katalytische". Worauf dieselbe im letzten Grunde beruht, ist uns im vorliegenden Falle zwar noch unbekannt, doch sind über die hier herrschenden Gesetzmässigkeiten sehr beachtenswerthe Resultate erzielt worden, indem es Arrhenius[1]) gelungen ist, das reichhaltige diesbezügliche Beobachtungsmaterial unter einfache Gesichtspunkte zu ordnen. Da der hier eingeschlagene Weg typisch ist und in ähnlichen Fällen zu wichtigen Resultaten geführt hat und führen kann, sei das Beobachtungsmaterial über die Abhängigkeit des Inversionskoeffizienten von der Natur der Säure und Salze, welche zugegen sind, und seine theoretische Zusammenfassung in Kürze mitgetheilt.

Rein empirisch fand man bei Untersuchung der Frage, wie die Inversionsgeschwindigkeit mit der Konzentration und Natur der Säure und der Gegenwart von Neutralsalzen sich ändert, folgende Erscheinungen. Je konzentrirter die Säure, um so schneller wird der Zucker invertirt, ohne dass jedoch genaue Proportionalität stattfindet. Bei den starken Säuren wächst nämlich die invertirende Wirkung etwas schneller als dem Gehalte proportional, und das Umgekehrte findet bei den schwachen Säuren statt. Mit der Natur der Säure variirt die Inversionsgeschwindigkeit ausserordentlich; die starken Mineralsäuren verhalten sich fast gleich und invertiren am schnellsten, während z. B. die Fettsäuren eine sehr viel schwächere invertirende Wirkung ausüben. In der folgenden Tabelle sind einige von Ostwald bei 25° und unter Anwendung einer Säurekonzentration = 0,5 normal erhaltene Zahlen aufgeführt. Sie beziehen sich auf Salzsäure = 1,000 und sind geeignet, ein Bild von der grossen Veränderlichkeit der Inversionskoeffizienten zu geben.

Salzsäure	1,000	Schwefelsäure	0,536
Salpetersäure	1,000	Benzolsulfonsäure . . .	1,044
Chlorsäure	1,035	Trichloressigsäure . . .	0,754

[1]) O. **4.** 226 (1889).

Dichloressigsäure . . .	0,271	Ameisensäure	0,0153
Monochloressigsäure . .	0,0484	Essigsäure	0,0040

Sehr bemerkenswerth ist ferner der Einfluss der Neutralsalze. Bei Gegenwart einer äquivalenten Menge des Kalisalzes der betreffenden Säure wurde die Inversionsgeschwindigkeit bei den stärksten Säuren um etwa 10% erhöht, bei den schwächeren von der Trichloressigsäure an erniedrigt, und zwar um so mehr, je schwächer die Säure ist. Bei der Essigsäure ist diese erniedrigende Wirkung ganz enorm; es sank nämlich infolge der Gegenwart einer äquivalenten Menge des Neutralsalzes die Inversionsgeschwindigkeit auf 1/40 der ursprünglichen [1]). Zusatz von Nichtelektrolyten in nicht zu grosser Menge übt keine merkliche Wirkung aus.

Um zu einer Uebersicht der obigen, auf den ersten Blick nicht einfach erscheinenden Verhältnisse zu gelangen, beachten wir zunächst, dass die allen Säuren und nur den Säuren eigenthümliche Fähigkeit der Zuckerinversion darauf hinweist, dass wir es hier mit einer spezifischen Wirkung der freien Wasserstoffionen zu thun haben; denn in einer wässerigen Lösung von Säuren und nur in diesen sind freie Wasserstoffionen enthalten. Wenn diese nun wirklich das katalytisch Wirksame sind, so haben wir nach dem Massenwirkungsgesetze zu erwarten, dass die katalytische Wirkung der Säuren der Anzahl der H-Ionen proportional ist, d. h. dass eine Säure um so stärker invertirt, je mehr sie elektrolytisch dissociirt ist. Diese Vermuthung findet ihre volle Bestätigung in obiger Tabelle, in welcher wir die Säuren in derselben Reihenfolge antreffen, wie wenn sie nach der Grösse der elektrolytischen Dissociation geordnet sind (vergl. S. 214).

Allein eine zahlenmässige Proportionalität zwischen Menge der H-Ionen und Inversionsgeschwindigkeit finden wir nur in erster Annäherung vor; es geht dies schon daraus hervor, dass letztere schneller als der Säurekonzentration proportional ansteigt, während doch mit den Wasserstoffionen nach den Dissociationsgesetzen das Umgekehrte der Fall ist. So invertirt eine 0,5 normale Salzsäure 6,07 Mal so schnell als eine 0,1 normale, während jene nur etwa 4,64 Mal so viel freie H-Ionen enthält wie diese. Es macht sich also ein zweiter Einfluss geltend, und dieser ist von Arrhenius so formulirt worden, dass durch Gegenwart anderer Ionen die katalytische Wirksamkeit der H-Ionen gesteigert wird. Aus dieser, vom theoretischen Standpunkte freilich noch sehr räthselhaften Erscheinung erklärt sich einerseits der Umstand, dass bei den stärkeren Säuren die Inversionsgeschwindigkeit schneller als der Konzentration proportional zunimmt, weil eben die mit zunehmender Konzentration gleichfalls wachsende Menge der negativen freien Ionen der Säure die Wirksamkeit der H-Ionen erhöht; zweitens erklärt sich daraus die beobachtete Zunahme der invertirenden Wirkung einer starken Säure durch Gegenwart ihres Neutralsalzes.

Immerhin besitzt diese, wenn auch an sich noch so interessante Wirkung des dissociirten Theils der Neutralsalze mehr den Charakter einer Nebenwirkung von sekundärer Natur; viel entscheidender ist die Wirkung der Wasserstoffionen, und so bildet die invertirende Wirkung

---

[1]) Spohr, J. pr. [2] **32.** 32 (1885).

einer Lösung ein sehr empfindliches Reagens auf die Gegenwart von Wasserstoffionen. Wir haben nun bei schwachen Säuren ein einfaches Mittel, die Dissociation beliebig weit zurückzudrängen und so die Menge der freien Wasserstoffionen beliebig zu vermindern; nach den Dissociationsgesetzen nämlich geht, wie S. 217 ausführlich erörtert, die Dissociation bei Zusatz eines der Dissociationsprodukte in leicht berechenbarer Weise zurück. Thatsächlich haben die oben mitgetheilten Versuche eine ganz enorme Abnahme der Inversionsgeschwindigkeit schwacher Säuren bei Gegenwart ihrer Neutralsalze ergeben, und Arrhenius hat bei der allerdings nicht ganz einfachen Berücksichtigung der Nebenwirkung jener nachweisen können, dass in der That die von der Theorie geforderten quantitativen Verhältnisse vorhanden sind (vergl. S. 218). Allerdings geht auch bei einer starken Säure, wie Salzsäure, infolge Zusatzes eines andern Chlorids die Dissociation, wenn auch nur wenig, zurück und würde hieraus eine kleine Abnahme folgen; dass man hier im Gegentheil eine nicht ganz unerhebliche Zunahme antrifft, erklärt sich eben wieder daraus, dass die entgegengesetzte Wirkung des oben erläuterten Einflusses der Neutralsalze die Abnahme überwiegt.

Katalyse der Ester. Ein der Zuckerinversion sehr nahe verwandtes Phänomen ist die Katalyse der Ester, d. h. die beschleunigende Wirkung der Gegenwart von Säuren auf die Spaltung eines Esters in verdünnter wässeriger Lösung in den betreffenden Alkohol und die betreffende Säure. Nach dem S. 205 ff. Erörterten muss infolge des Massenwirkungsgesetzes die Spaltung bei grossem Ueberschuss von Wasser eine vollständige sein und dann ergibt sich für den Koeffizienten der Geschwindigkeit, mit der Ester und Wasser zusammentreten, um Alkohol und Säure zu bilden, wie bei der Zuckerinversion die Gleichung

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x},$$

wenn wir, wie dort, beachten, dass die Konzentration des Wassers keine merkliche Aenderung erleidet, und wieder unter a die zur Zeit $t = o$ vorhandene, unter x die zur Zeit t umgesetzte Substanzmenge verstehen. Den Fortschrittt der Reaktion zeigt eine einfache Titration an; die Geschwindigkeit des Zerfalls ist bei gewöhnlicher Temperatur eine ausserordentlich geringe, wird aber durch Gegenwart einer Säure, ohne dass diese sich merklich an der Reaktion betheiligt, im hohen Maasse beschleunigt. Wie bei der Zuckerinversion können wir das sehr umfangreiche und scheinbar auf komplizirte Verhältnisse deutende Beobachtungsmaterial, welches man Ostwald[1]) verdankt, folgenden einfachen Prinzipien anschaulich unterordnen:

1. Die Geschwindigkeit, mit welcher der Ester gespalten wird, ist in jedem Augenblick seiner Konzentration proportional, d. h. der Geschwindigkeitskoeffizient bleibt im Sinne von Guldberg-Waage's Theorie konstant.

2. Die katalytische Wirkung einer Säure steigt mit ihrem Dissociationsgrad und der Geschwindigkeitskoeffizient ist in erster Annäherung der Anzahl der Wasserstoffionen proportional.

---

[1]) J. pr. [2] **28.** 449 (1883); vergl. auch Trey, J. pr. [2] **34.** 353 (1886).

3. Nebenbei erfährt die katalytische Wirksamkeit der Wasserstoffionen eine nicht unerhebliche Steigerung infolge Gegenwart von Neutralsalzen.

Es bildet also auch die Messung der Geschwindigkeit der Esterspaltung ein Mittel, um die Anzahl der in einer Lösung befindlichen H-Ionen zu bestimmen. In sehr sinnreicher Weise ist dies Mittel von Walker[1]) zur Untersuchung der „hydrolytischen Dissociation“ verwendet worden; man versteht hierunter die merkwürdige Erscheinung, dass die Salze sehr schwacher Basen theilweise in die freie (elektrolytisch natürlich nicht merklich gespaltene) Basis und in die freie Säure zerfallen. Die Grösse dieses Zerfalls konnte nun durch die Messung der Geschwindigkeit, mit welcher der Lösung beigefügtes Methylacetat katalysirt wurde und welche ersichtlich ein Maass für die Menge freier Säure bildet, ermittelt und so gleichzeitig die Stärke der betreffenden Basen wenigstens geschätzt werden.

Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin. Diese Umwandlung findet unter dem Einflusse von Basen statt, deren Stärke und Konzentration für die Geschwindigkeit jener maassgebend sind, welche selber aber an der Reaktion keinen direkten Antheil nehmen, sondern rein katalytisch wirken. Es bildet die Geschwindigkeit, mit welcher die Umwandlung sich vollzieht, somit in ganz analoger Weise ein Reagens auf die freien Hydroxylionen, welche in der Lösung zugegen sind, wie es die Zuckerinversion und Katalyse der Ester für die freien Wasserstoffionen ist. Der Verlauf der Reaktion, welcher von Will und Bredig[2]) eingehend untersucht wurde, lässt sich polaristrobometrisch verfolgen, weil das Hyoscyamin viel stärker linksdrehend ist, als das entstehende (isomere) Atropin; sie würde ein ausgezeichnetes Mittel zur Untersuchung der Stärke der Basen abgeben, wenn nicht leider störende Nebenreaktionen (Spaltung des Atropins in Tropasäure und Tropin) die Sicherheit der Messungen erheblich beeinträchtigten.

Monomolekulare Reaktionen. Die gleiche Formel für den Geschwindigkeitskoeffizienten und den gleichen Reaktionsverlauf, welchen wir bei der Zuckerinversion etc. antrafen, finden wir in allen den Fällen, wo im Systeme infolge des Umsatzes nur eine Molekülgattung eine wesentliche Aenderung der Konzentration erleidet. So verschwindet nach Versuchen von Harcourt und Esson (1865) übermangansaures Kali infolge Oxydation durch in grossem Ueberschuss angewendete Oxalsäure der logarithmischen Formel gemäss; dasselbe gilt nach van't Hoff's[3]) Versuchen für die Spaltung von Dibrombernsteinsäure in Brommaleïnsäure und Bromwasserstoff, für den Zerfall von Monochloressigsäure in Glykolsäure und Salzsäure u. s. w. Derartige Reaktionen nennen wir nach dem Vorgange van't Hoff's monomolekulare; ihr Verlauf erfolgt also stets der Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

[1]) O. **4.** 319 (1889).
[2]) B. **21.** 2777 (1888).
[3]) Études de dynamique chimique. Amsterdam 1884. S. 13 u. 113.

entsprechend. Analog werden wir natürlich Reaktionen, durch deren Fortschritt die Konzentration von n Molekülgattungen geändert wird, als n-molekulare bezeichnen.

Bimolekulare Reaktionen; Verseifung der Ester. Das klassische Beispiel für den Fall, wo im Reaktionsverlauf die Konzentrationen von zwei Molekülgattungen sich erheblich ändern, bildet die Verseifung der Ester. Bringt man eine Base mit einem Ester in wässeriger Lösung zusammen, so bildet sich allmählich der betreffende Alkohol und das Salz aus dem positiven Bestandtheil der Base und dem negativen des Esters; die Reaktion verläuft also z. B. nach dem Schema

$$\underset{\text{Aethylacetat}}{C_2H_5\text{-O-O-}C_2H_3} + \underset{\text{Natron}}{NaOH} = \underset{\text{Natriumacetat}}{CH_3COONa} + \underset{\text{Athylalkohol.}}{C_2H_5\text{-OH}}$$

Sind a und b die ursprünglichen Konzentrationen von Base und Ester, x die nach der Zeit t umgesetzte Menge, die man durch Titration auf die noch vorhandene Menge Basis leicht und scharf bestimmen kann, so ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblick

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x),$$

oder umgeformt:

$$\frac{dx}{a - b}\left(\frac{1}{b - x} - \frac{1}{a - x}\right) = k\,dt.$$

Das Integral dieser Gleichung ist

$$-\frac{1}{a - b}\Big[\ln(b - x) - \ln(a - x)\Big] = kt + \text{konst.}$$

und da für $t = o$ wieder $x = o$ ist,

$$-\frac{1}{a - b}\left(\ln b - \ln a\right) = \text{konst.}$$

woraus sich durch Subtraktion schliesslich ergibt:

$$k = \frac{1}{(a - b)t}\ln\frac{(a - x)b}{(b - x)a}.$$

Zuerst ist die Verseifung vom Standpunkte des Gesetzes der Massenwirkung aus durch Warder[1]), später eingehender von van't Hoff[2]), Reicher[3]), Ostwald[4]), Arrhenius[5]), Spohr[6]) u. A. untersucht worden. Es zeigte sich, dass obige Formel sich ausgezeichnet gut den mit starken Basen erhaltenen Zahlen anschliesst. So ergaben sich bei Einwirkung von Natron, welches in geringem Ueberschuss zugegen war, auf Aethylacetat bei 10° für die danebenstehenden Zeiten (Minuten) folgende basische Titer T des Reaktionsgemisches:

---

[1]) B. **14.** 1361 (1881).
[2]) Études. S. 107.
[3]) A. **128.** 257 (1885).
[4]) J. pr. **45.** 112 (1887).
[5]) O. **1.** 110 (1887).
[6]) O. **2.** 194 (1888).

t	T	k
0	61,95	—
4,89	50,59	2,36
10,37	42,40	2,38
28,18	29,35	2,33
∞	14,92	—

Die unter T aufgeführten Zahlen bezeichnen die Anzahl ccm einer $\frac{1}{23,26}$ normalen Säurelösung, deren es zur Neutralisation von 100 ccm des Reaktionsgemisches bedurfte; um obige Zahlen also auf unser übliches Maass der Konzentration, nämlich g-Molekeln pro Liter, zu reduziren, müssen wir sie mit $\frac{1}{23,26}$ multipliziren.

Es entsprechen nun den in obiger Formel vorkommenden Grössen a, b und x, offenbar bezw. der anfängliche Titer 61,95, der anfängliche Titer vermindert um den schliesslichen 61,95 — 14,92 = 47,03, und 61,95 — T; es wird somit

$$k = \frac{2,302 \, . \, 2326}{14,92 \, . \, t} \, {}^{10}\log \frac{T \, . \, 47,93}{61,95\,(T - 14,92)} \, .$$

Der Faktor 2,302 reduzirt die natürlichen Logarithmen auf die Brigg'schen. Die in der dritten Kolumne verzeichneten Werthe für k schwanken nur innerhalb der Versuchsfehler um den Mittelwert. Die Bedeutung der Grösse k ist folgende, entsprechend dem Umstande, dass wir die Zeiten in Minuten und die Konzentration in g-Molekeln pro Liter gezählt haben: sie gibt uns die Anzahl g-Molekeln Ester an, die in einer Minute verseift werden würden, wenn in einem Liter 1 g-Mol. Ester und 1 g-Mol. Natron auf einander reagierten und man eine Vorrichtung träfe, welche die entstandenen Reaktionsprodukte aus dem Systeme immer wieder entfernte und die umgesetzte Menge des Esters und der Base immer wieder ersetzte.

Wendet man äquivalente Mengen von Ester und Base an, so wird einfacher die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblick

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)^2$$

und integrirt

$$k = \frac{x}{t\,(a - x)\,a} \, .$$

Die Frage, wie die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Natur des Esters und der Base variirt, ist systematisch von Reicher untersucht worden. Es ergab sich bei der

1. Verseifung des Essigsäuremethylesters durch verschiedene Basen bei $9,4^0$:

	k		k
Natron	2,307	Strontium	2,204
Kali	2,298	Baryt	2,144
Kalk	2,285	Ammoniak . . .	0,011

2. Verseifung der Essigsäureester verschiedener Alkohole durch Natron bei 9,4°:

	k		k
Methylalkohol . .	3,493	Isobutylalkohol . .	1,618
Aethylalkohol . .	2,307	Isoamylalkohol . .	1,645
Propylalkohol . .	1,920		

3. Verseifung der Aethylester verschiedener Säuren durch Natron bei 14,4°:

	k		k
Essigsäure . . .	3,204	Isobuttersäure . .	1,731
Propionsäure . .	2,186	Isovalerionsäure .	0,614
Buttersäure . . .	1,702	Benzoesäure . . .	0,830

Man sieht, dass die starken Basen nahe gleiche, die Ester im Grossen und Ganzen um so geringere Reaktionsgeschwindigkeit besitzen, je grösser die Anzahl in ihr enthaltener Atome ist.

Der Einfluss der Natur der Base ist von Ostwald später in einem weiten Umfange untersucht worden, welcher alle möglichen Abstufungen zwischen Kali und Natron, welche am schnellsten, und Ammoniak und Allylamin, welche am langsamsten verseifen, antraf und gleichzeitig auf eine merkwürdige Erscheinung stiess. Bei den schwachen Basen versagt nämlich obige Formel durchaus; so fand er bei der Verseifung von Aethylacetat durch Ammoniak den daneben stehenden Zeiten entsprechend folgende (mit den obigen übrigens nicht vergleichbare) Geschwindigkeitskoeffizienten:

t	k
0	—
60	1,64
240	1,04
1470	0,484

welche weit entfernt sind, konstant zu sein. Als Grund hiefür ergab sich, dass das gebildete Neutralsalz (Ammoniumacetat) ausserordentlich stark hemmend auf den Reaktionsverlauf einwirkt, wodurch sich der allzusehr verlangsamte Fortschritt der Verseifung erklärt. Als nämlich bei sonst unveränderter Versuchsanordnung eine dem angewandten Ammoniak äquivalente Menge von Ammoniumacetat von Anfang an zugegen war, wurden die Werthe gefunden:

t	k
0	—
994	0,138
6874	0,120
15404	0,119

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also infolge des Zusatzes erheblich kleiner, gleichzeitig der Geschwindigkeitskoeffizient aber viel konstanter geworden, was sich beides aus dem hemmenden Einfluss des Neutralsalzes erklärt. Diese merkwürdige Beeinflussung, welche die Gegenwart von Neutralsalzen ausübt, ist bald darauf von Arrhenius

untersucht worden, der auf Grund eines umfangreichen Materials zu folgenden Sätzen gelangte: 1. Die Verseifungsgeschwindigkeit starker Basen wird bei grosser Verdünnung durch die Gegenwart äquivalenter Mengen von Neutralsalzen nur unwesentlich (um weniger als 1%) geändert. 2. Die Verseifungsgeschwindigkeit von Ammoniak wird durch die Gegenwart von Ammoniumsalzen ausserordentlich stark heruntergedrückt und zwar wirken äquivalente Mengen der verschiedenen Salze sehr nahe gleich stark. Der Geschwindigkeitskoeffizient k lässt sich bei der Einwirkung von $^1/_{40}$ normalem Ammoniak auf die äquivalente Menge Aethylacetat in seiner Abhängigkeit von der Menge S eines beliebigen Ammoniumsalzes einer einbasischen Säure, die zugegen ist, durch folgende, für 24,7° gültige, rein empirische Formel ausdrücken:

$$S = k \frac{0{,}1561}{1 + 1241\,S - 11413\,S^2}.$$

Die eben dargelegten, anfänglich unerklärlichen Verhältnisse lassen sich nun als eine nothwendige Folge des Gesetzes der Massenwirkung unter Hinzuziehung der Theorie der elektrolytischen Dissociation nachweisen. Betrachten wir den Verseifungsvorgang im Lichte dieser Theorie, so besteht er in der Einwirkung der Hydroxylionen auf das Estermolekül; der positive Bestandtheil der Base spielt eine ganz indifferente Rolle. Basen vom gleichen Dissociationszustande müssen hiernach gleich stark auf den Ester einwirken, was in der That bei Kali und Natron der Fall ist, und um so schwächer, je weniger die Basis elektrolytisch dissociirt ist, wie in der That das nur zu sehr geringem Theile in die Ionen gespaltene Ammoniak oder richtiger Ammoniumhydroxyd auch relativ träge verseifend wirkt.

Als aktive Masse ist hier also dem Mechanismus der Reaktion entsprechend, wie es in analogen Fällen auch bereits in der „chemischen Statik“ als nothwendig sich erwies, nicht die gesammte, sondern nur die dissociirte Menge der Basis einzuführen. Bezeichnen wir mit α den Dissociationsgrad, so ist also die früher benutzte Formel in

$$\frac{dx}{dt} = k'\alpha(a - x)(b - x)$$

zu korrigiren. Der Dissociationsgrad der Basis ist nun gegeben durch ihre Dissociationskonstante, Konzentration und die Menge von aus ihr gebildetem Neutralsalz, die zugegen ist. Bei den starken Basen, die nahe eben so stark dissociirt sind, wie das bei der Reaktion entstehende Neutralsalz, bleibt α während des Reaktionsverlaufes konstant; denn aus der Gleichheit der beiden Dissociationskonstanten folgt, dass die Menge der positiven freien Ionen der Basis unverändert während des ganzen Reaktionsverlaufes gleich $\alpha_0 a$ ist, wenn α_0 den anfänglichen Dissociationsgrad bezeichnet, und die Gleichung der Dissociationsisotherme lautet dann

$$\alpha_0\, a\, \alpha(a - x) = K(1 - \alpha)(a - x)$$

d. h. auch α ist konstant und zwar gleich α_0. Wenn wir also $k'\alpha = k$ setzen, nimmt die oben stehende Differentialgleichung wieder die ursprüngliche Form an.

Ganz anders hingegen muss sich eine Basis verhalten, deren Dis-

sociationsgrad ein von dem des entstandenen Neutralsalzes sehr verschiedener, z. B. ein viel schwächerer ist, wie es bei Ammoniak und Ammoniumacetat der Fall ist. Dann wird infolge davon, dass während der Reaktion eine relativ grosse Anzahl Ammoniumionen entsteht, der Dissociationszustand der Basis im Verlaufe der Reaktion sehr stark zurückgedrängt werden und demgemäss die Verseifungsgeschwindigkeit viel schneller abnehmen, als es der Konzentrationsverminderung während der Reaktion entspricht, und ebenso erklärt sich die hemmende Wirkung anfänglichen Zusatzes von Ammoniumacetat.

Es lässt sich nun in der angedeuteten Weise aus den Verseifungskonstanten von Kali die des Ammoniaks bei Gegenwart beliebiger Mengen von Ammoniumsalz in folgender Weise berechnen [1]. Die Verseifungskonstante des Kali beträgt bei 24,7° und einer Konzentration von 1/40 normal 6,41 in dem früheren Maasssystem (sie ist übrigens wie Theorie und Versuch lehrt, von der Konzentration fast unabhängig); die des Ammoniaks bei der gleichen Konzentration, mit oder ohne Gegenwart von Ammoniumsalzen muss nach der Theorie um so viel kleiner sein, als es unter den betreffenden Umständen weniger dissociirt ist wie Kali, von dem nach seinem Leitungsvermögen 97,2% in die Ionen gespalten sind. Nun beträgt, ebenfalls auf Grund des Leitungsvermögens berechnet, der Dissociationsgrad von 1/40-normalen Ammoniak 2,69%, und bei Gegenwart der Menge S eines binären Ammoniumsalzes, welches wir ohne merkliche Fehler bei den grossen Verdünnungen, um die es sich hier handelt, als völlig dissociirt ansehen können, berechnet er sich aus folgenden Gleichungen, die sich durch zweimalige Anwendung der Dissociationsisotherme, einmal auf das reine, sodann auf das mit Ammoniumsalz versetzte Ammoniak, ergeben

$$\left(\frac{0{,}0269}{40}\right)^2 = \mathrm{K}\,\frac{0{,}973}{40}$$

$$\frac{\alpha}{40}\left(\frac{\alpha}{40}+\mathrm{S}\right) = \mathrm{K}\,\frac{1-\alpha}{40};$$

darin bedeutet α den gesuchten Dissociationsgrad und K die Dissociationskonstante des Ammoniaks. Wir erhalten also die Verseifungsgeschwindigkeit k bei Gegenwart der Neutralsalzmenge S gleich

$$\mathrm{k} = \frac{\alpha}{0{,}972}\,6{,}41$$

und für reines Ammoniak

$$\mathrm{k} = \frac{0{,}0269}{0{,}972}\,6{,}41 = 0{,}177.$$

In folgender Tabelle befinden sich nun einerseits die in der angegebenen Weise, andererseits die nach der von Arrhenius empirisch ermittelten Formel (S. 283) berechneten k-Werthe, welche letzteren als der unmittelbare Ausdruck der direkten Beobachtung anzusehen sind.

---

[1]) Arrhenius, O. **2.** 284 (1888).

S	α	k ber.	k beob.
0	2,69 %	0,177	0,156
0,00125	1,21	0,080	0,062
0,0050	0,71	0,047	0,039
0,0175	0,118	0,0078	0,0081
0,0250	0,082	0,0054	0,0062
0,0500	0,042	0,0028	0,0033

Wenn man bedenkt, dass der Berechnung der so sehr viel grössere Werth des Verseifungskoeffizienten von Kali zu Grunde liegt, so hat die Uebereinstimmung der beiden letzten Kolumnen in der That Ueberraschendes, und sie setzt es in Evidenz, dass mit grosser Annäherung thatsächlich unter sonst gleichen Umständen die Verseifungsgeschwindigkeit der Menge freier H-Ionen proportional ist. Wir sind also bei jeder beliebigen Base im Stande, aus ihrem Dissociationsgrade die Verseifungsgeschwindigkeit zu berechnen.

Einen zweiten, der Verseifung der Ester ziemlich analogen Vorgang hat van't Hoff[1]) in der Einwirkung von Natron auf monochloressigsaures Natron gefunden, welche unter Bildung von glykolsaurem Natron und Chlornatrium so gut wie vollständig vor sich geht.

$$C_2H_2Cl_2Na + NaOH = C_2H_3O_3Na + NaCl$$

oder im Sinne der neueren Auffassung

$$C_2H_2\overline{Cl}O + \overline{O}H = C_2\overline{H}_3O_3 + \overline{Cl}.$$

Beide Auffassungen führen in diesem Falle zu dem Resultate, dass der Umsatz nach der für bimolekulare Reaktionen gültigen Formel verlaufen muss; thatsächlich ergaben denn auch die Messungen eine befriedigende Konstanz des Reaktionskoeffizienten, welcher bei 100° 0,0128 und bei 70° nur mehr 0,000822 betrug. Jedoch nur die zweite Auffassung lässt voraussehen, dass auch hier bei Anwendung verschiedener Basen unabhängig von der Natur ihres positiven Radikals allein der Dissociationsgrad maassgebend sein, dass bei schwachen die Konstanz des Geschwindigkeitskoeffizienten aufhören wird u. s. w. Die experimentelle Prüfung dieser Forderungen der Theorie steht noch aus.

Zersetzung des Acetamids. Ziemlich komplizirt erscheint im Lichte der Dissociationstheorie die von Ostwald untersuchte Umsetzung des Acetamids durch Säuren, welche im Sinne der älteren Auffassung bei Anwendung von Salzsäure z. B. nach der Gleichung verläuft:

$$CH_3CONH_2 + HCl + H_2O = NH_4Cl + CH_3COOH.$$

Die Reaktion geht bei 65° und 100° mit bequem zu messender Geschwindigkeit vor sich, die bei letzterer Temperatur 14 Mal so gross ist, wie bei der ersteren. Der Fortschritt der Reaktion wurde aus der im Acetometer mittelst unterbromigsauren Natrons entwickelten Menge

[1]) Études; 19.

Stickstoff bestimmt, welche dem gebildeten Ammoniumsalze entsprach. In äusserst verdünnten Lösungen, wo man auch die gebildete Essigsäure als völlig dissociirt ansehen darf, würde der Vorgang monomolekular verlaufen, da die Moleküle H_2O im grossen Ueberschuss zugegen sind:

$$CH_3CONH_2 + H_2O = \overset{+}{N}H_4 + CH_3\overset{-}{C}OO;$$

in konzentrirten Lösungen, wo man von der durch Gegenwart fremder Säure ohnehin sehr zurückgedrängten Dissociation der Essigsäure absehen darf, würde der Vorgang bimolekular verlaufen:

$$CH_3CONH_2 + H_2O + \overset{+}{H} = \overset{+}{N}H_4 + CH_3COOOH.$$

Es kommt nun noch hinzu, dass bei schwachen Säuren die Menge der H-Ionen infolge des entstehenden Ammoniumsalzes der betreffenden Säure im Verlaufe der Reaktion stärker abnehmen muss als der Abnahme der Konzentration entspricht, und dass eine ähnliche beschleunigende Wirkung des entstehenden Neutralsalzes vorhanden zu sein scheint, wie bei der Inversion des Rohrzuckers und der Katalyse des Methylacetats. Bei mittelstarken Säuren, wie bei der Trichloressigsäure, kompensiren sich die verschiedenen entgegengesetzt gerichteten störenden Einflüsse und man findet den Reaktionsverlauf, welcher von der Gleichung der bimolekularen Reaktionen gefordert wird; bei den stärkeren Säuren geht im Einklang mit dem Obigen die Reaktion schneller, bei den schwächeren langsamer, als es der Formel entspricht. Wenn also auch das Auffinden streng zahlenmässiger Beziehungen zwischen Dissociationsgrad der Säuren und der Geschwindigkeit ihrer Wirkung auf Acetamid Schwierigkeiten bietet, so ist von vornherein evident, dass wenigstens die Reihenfolge der Säuren bezüglich dieser Einwirkung die gleiche sein muss wie die ihrer Dissociation, was die Erfahrung bestätigt.

Trimolekulare Reaktionen. Wenn die drei Molekülgattungen, die bei einer trimolekularen Reaktion aus dem Systeme verschwinden, in äquivalenten Verhältnissen zugegen sind, so ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^3$$

oder mit Berücksichtigung, dass für $t = 0$ auch $x = 0$:

$$k = \frac{1}{t} \frac{x(2a - x)}{2a^2(a - x)^2}.$$

Allein es hat sich bisher noch kein geeignetes Beispiel auffinden lassen, welches frei von Nebenwirkungen einen obiger Formel entsprechenden Reaktionsverlauf aufwies.

Es war ein der soeben mitgetheilten Formel entsprechender Reaktionsverlauf bei der allmählichen Vereinigung gasförmigen Wasserstoffs und Sauerstoffs zu Wasser zu erwarten, welche unter Zusammentritt dreier Moleküle und, wie van't Hoff entdeckt hat, bei 440° mit messend zu verfolgender Geschwindigkeit vor sich geht. Eine birn-

förmige, in ein enges Glasrohr auslaufende Röhre wurde mit Knallgas beschickt und tagelang im Dampfe siedenden Schwefels auf 440° erhalten. Das enge Rohr, in welches die Birne auslief, bildete gleichzeitig ein geschlossenes, vom Knallgase durch einen Quecksilberindex geschiedenes und mit Luft erfülltes Manometer. Es liess sich eine allmähliche Abnahme des Druckes im Innern der Birne konstatiren, welche durch Bildung von Wasser hervorgerufen wurde.

Zeit in Stunden	Knallgasmenge
0	1,000
6	0,974
20	0,931
34	0,902
47	0,881
66	0,863

Der Reaktionsverlauf ist jedoch nicht der von der Theorie geforderte, indem die Berechnung des Reaktionskoeffizienten keine konstanten Zahlen gibt. Es erklärt sich dies daraus, dass derselbe im höchsten Maasse von der Beschaffenheit der Glaswand abhängig ist; in einem Glasgefässe, welches bereits zu Versuchen gedient hatte, ging die Umwandlung sehr viel langsamer vor sich als in einem neuen, und es liegt so die Vermuthung nahe, dass die Reaktion zum grossen Theile in den der Gefässwand anliegenden Gasschichten, anstatt im Innern der Gasmasse, wie es die Anwendbarkeit der Formel verlangt, vor sich geht.

Verlauf und Mechanismus einer Reaktion. Im Vorhergehenden sahen wir, dass je nach der Zahl von Molekülgattungen, die in dem betrachteten homogenen System im Verlaufe der Reaktion eine erhebliche Aenderung erleiden, letzterer ein charakteristisch verschiedener ist; es lehrt dies deutlich die Nebeneinanderstellung der Formeln, die bei äquivalenter Menge der reagirenden Bestandtheile zur Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten dienen; er ist

für unimolekulare Reaktionen durch den Ausdruck $\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$

„ bimolekulare „ „ „ „ $\frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$

„ trimolekulare „ „ „ „ $\frac{1}{t} \frac{x(2a-x)^2}{2a^2(a-x)^2}$ u. s. w.

gegeben, und die Ausdrücke sind unter sich so verschieden, dass, wenn der Verlauf der Reaktion bei Anwendung einer der obigen Formeln einen konstanten Geschwindigkeitskoeffizienten liefert, dies bei Anwendung einer der andern Ausdrücke durchaus nicht der Fall ist. Man erkennt dies auch deutlich aus Folgendem: wenn wir x gleich $\frac{a}{2}$ setzen, d. h. die Zeit berechnen, deren es zur Umwandlung der halben des Umsatzes fähigen Substanzmenge bedarf, so ergibt sich diese im ersten Falle unabhängig von der ursprünglich angewendeten Menge a; im zweiten Falle ist sie derselben umgekehrt, im dritten Falle dem Quadrate derselben, und allgemein bei einer n-molekularen Reaktion der (n—1)ten Potenz derselben umgekehrt proportional. Also könnte man die Frage,

wie viel Molekülgattungen an der Reaktion Theil nehmen, einfach in der Weise entscheiden, dass man von einem äquivalenten Mengenverhältniss der reagirenden Substanzen ausgeht und in zwei Versuchen, in denen dieses variirt wird, die zum Aufbrauche der Hälfte von reaktionsfähiger Substanz erforderliche Zeit ermittelt.

Das Verdienst, auf die Möglichkeit hingewiesen zu haben, aus dem Reaktionsverlaufe einen Einblick in die Mechanik der Reaktion zu erlangen, gebührt van't Hoff, der in seiner berühmten, im Vorhergehenden wiederholt citirten Schrift „Études de dynamique chimique" (1884) bereits einige Anwendungen davon gemacht hat.

Arsenwasserstoff und Phosphorwasserstoff zerfallen bei höherer Temperatur vollständig in ihre Elemente, und man wäre geneigt, den Reaktionsverlauf als in der Weise

$$4\,AsH_3 = As_4 + 6\,H_2$$
$$4\,PH_3 = P_4 + 6\,H_2$$

vor sich gehend zu betrachten, wonach ein Zusammenstoss von je vier Molekülen der beiden Gase zum Umsatze erforderlich sein würde. Hiernach müsste die Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten nach der für quadrimolekulare Reaktionen gültigen Formel konstante Werthe liefern.

Die messende Verfolgung der allmählichen Umwandlung der Gase geschah in beiden Fällen durch Bestimmung der damit verbundenen Aenderung des Druckes, welcher nach Beendigung der Reaktion im Verhältnisse 2 : 3 zugenommen hat. Bei Arsenwasserstoff ergaben sich bei einer Temperatur von 310° (siedendes Diphenylamin) folgende Druckwerthe P in mm Hg, entsprechend den daneben stehenden Zeiten (Stunden):

t	P	$\frac{1}{t} \log \frac{P_0}{3P_0 - 2P}$	$\frac{1}{t}\left[\left(\frac{P_0^3}{3P_0 - 2P}\right)^3 - 1\right]$
0	784,84	—	—
3	878,5	0,03948	0,422
4	904,05	0,03931	0,491
5	928,02	0,03943	0,581
6	949,38	0,03931	0,683
7	969,08	0,03933	0,814
8	987,19	0,03935	0,975

Wenn die Reaktion thatsächlich eine quadrimolekulare wäre, so müsste der in der letzten Kolumne berechnete Ausdruck konstant sein, was aber durchaus nicht der Fall ist; hingegen ist der unter der Annahme, dass die Reaktion unimolekular verläuft, berechnete und in der dritten Kolumne verzeichnete Ausdruck den denkbar kleinsten Schwankungen unterworfen. Es dürfte dies sehr bemerkenswerthe Ergebniss wohl dahin zu deuten sein, dass die Zersetzung in der Weise vor sich geht, dass jedes Arsenwasserstoffmolekül für sich in die Atome zerfällt, und dass hierauf je zwei Wasserstoffatome sich zu dem Wasserstoffmolekül und eine uns unbekannte Anzahl von Arsenatomen sich zu dem Molekül des festen Arsen vereinigen, welches sich während der

Reaktion abscheidet. Dieselben Resultate ergaben sich auch für den Zerfall des Phosphorwasserstoffes, welcher bei 440° (siedender Schwefel) in sonst gleicher Weise untersucht wurde.

Häufig verläuft eine Reaktion zu Beginn einfach und glatt und wird erst im weiteren Verlaufe, nachdem die entstandene Menge der Reaktionsprodukte einen merklichen Betrag erreicht hat, durch Nebenreaktionen gestört. In diesem Falle kann man aus der Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der anfänglichen Konzentration der reagirenden Substanzen einen Schluss auf die Molekülzahl dieser letztern ziehen. Bei äquivalenter Konzentration c der reagirenden Bestandtheile ist nämlich die Anfangsgeschwindigkeit

$$v = k c^n,$$

wenn n Moleküle mit einander reagiren; beobachtet man nun die Anfangsgeschwindigkeiten v_1 und v_2 bei zwei verschiedenen Konzentrationen c_1 und c_2, so wird

$$n = \ln \frac{v_1}{v_2} \cdot \frac{c_2}{c_1} \cdot$$

Man kann, da die Anfangsgeschwindigkeit schwierig direkt zu ermitteln ist, allerdings auf diesem Wege nur angenäherte Resultate erhalten, die jedoch, da n in allen Fällen eine ganze Zahl darstellt, meistens zur Entscheidung ausreichen werden. So fand van't Hoff[1]) bei der Einwirkung von Brom auf Fumarsäure in verdünnter wässeriger Lösung eine Reaktion, die nur in ihrem Anfangsstadium glattauf zur Bildung von Dibrombernsteinsäure führt,

$$n = 1{,}87,$$

ein Wert, der dem erwarteten (2) genügend nahe kommt.

Nach dem früher wiederholt Betonten bedarf es wohl kaum noch eines besonderen Hinweises, dass man auf keinem der angedeuteten Wege zu einem Aufschluss über die Frage gelangt, ob sich eine im grossen Ueberschuss zugegen befindliche Molekülgattung, z. B. das Lösungsmittel, an der fraglichen Reaktion betheiligt oder nicht; es liegt hier der Fall ähnlich wie früher (S. 140 u. 219), wo wir konstatirten, dass Hydratisirungen gelöster Substanzen ohne Einfluss auf ihre Gefrierpunktserniedrigungen sind.

Verlauf unvollständiger Reaktionen. Es seien nun schliesslich noch dem allgemeinen Falle einige Worte gewidmet, dass eine Reaktion Halt macht, bevor der weitaus grösste Theil des möglichen Umsatzes erfolgt ist. Dies findet statt bei der Esterbildung (S. 205); mischt man z. B. ein g-Molekül Alkohol und ein g-Molekül Essigsäure, so gelangt die gegenseitige Einwirkung zum Stillstande, nachdem ²/₃ der in maximo möglichen Estermenge sich gebildet haben. Die Reaktionsgeschwindigkeit zur Zeit t, wo die gebildete Estermenge x beträgt, ist hier gegeben durch die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(1 - x)^2 - k' x^2,$$

[1]) Études, 89.

worin k und k' die Geschwindigkeitskonstanten der beiden entgegengesetzten Reaktionen bedeuten. Führen wir in obige Gleichung den aus dem Gleichgewichtszustande des Systems ermittelten Werth das Verhältniss beider

$$\frac{k}{k'} = 4$$

ein, so ergibt sich durch Integration:

$$\frac{4}{3}\left(k - k'\right) = \frac{1}{t} \log \frac{2 - x}{2 - 3x}.$$

Die Geschwindigkeit der Esterbildung unter den obigen Bedingungen ist von Berthelot und Péan de St. Gilles bei Zimmertemperatur gemessen worden.

t	x beob.	x ber.
0 Tage	0,000	0,000
10 „	0,087	0,054
19 „	0,121	0,098
41 „	0,200	0,190
64 „	0,250	0,267
103 „	0,345	0,365
137 „	0,421	0,429
167 „	0,474	0,472
190 „	0,496	0,499
∞ „	0,677	0,667

Die in der dritten Kolumne berechneten Werte [1]) von x folgen aus der theoretischen Formel, wenn man darin

$$\frac{4}{3}\left(k - k'\right) = 0{,}00575$$

annimmt. Ausser zu Beginn des Versuches, wo störende Nebenwirkungen vorhanden zu sein schienen, ist die Uebereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung eine durchaus gute. Wir werden am Schlusse des Kapitels noch einmal auf diese Rechnung zurückkommen.

Komplikationen des Reaktionsverlaufs. Es kommt zuweilen vor, dass der Verlauf einer Reaktion ein anderer ist, als wie er nach der Differentialgleichung sein sollte, welche dem Reaktionsschema entspricht. In den meisten Fällen hat es sich dann herausgestellt, dass die entstandenen Zersetzungsprodukte zu Nebenreaktionen Anlass gaben, welche die Einfachheit der Verhältnisse trübten; so wirkte, wie wir S. 284 sahen, das bei der Verseifung von Aethylacetat durch Ammoniak gebildete Ammoniumsalz sekundär auf den Dissociationszustand der Basis ein und gab zu Unregelmässigkeiten Anlass, die anfänglich unerklärlich schienen, später aber, nachdem die Natur der Störung erkannt war, sich ebenfalls in Rechnung setzen liessen.

---

[1]) Guldberg u. Waage, J. pr [2] **19.** 69 (1879).

In anderen Fällen aber erklärte sich die Diskrepanz zwischen Rechnung und Versuch dadurch, dass die Reaktionsgleichung, welche der Aufstellung der Differentialgleichung zu Grunde gelegt wurde, nicht der Wirklichkeit entsprach, wovon wir ebenfalls mehrere Beispiele kennen gelernt haben (S. 280 u. 285). Zur Anwendung des Massenwirkungsgesetzes muss der Mechanismus der Reaktion bekannt sein; denn zur Aufstellung des Ausdrucks für die Reaktionsgeschwindigkeit benöthigt man der Kenntniss sowohl der Art der reagirenden Molekülgattungen, wie auch der Anzahl, mit welcher sich jede einzelne an der Reaktion betheiligt. In vielen Fällen hat es sich bereits gezeigt, dass bei Reaktionen, an denen Elektrolyte theilnehmen, nur diejenigen Formeln zur Beschreibung des Reaktionsverlaufes sich eignen, welche den Anschauungen der elektrolytischen Dissociationstheorie entsprechend abgeleitet sind, während die früher übliche Auffassung des Mechanismus der Reaktion vollständig versagt.

Letzteres findet nun auch bei einer von Ostwald[1]) gelegentlich untersuchten und fast vollständig verlaufenden Reaktion statt:

$$HBrO_3 + 6\,HJ = HBr + 3\,H_2O + 3\,J_2,$$

deren Fortschritt in wässeriger Lösung sich bequem messend verfolgen lässt. Gehen wir von äquivalenten Mengenverhältnissen der links stehenden Substanzen aus, so würde, wenn bei Beginn der Reaktion a Moleküle $HBrO_3$ und 6a Moleküle HJ im Liter des Reaktionsgemisches vorhanden sind, im Sinne der älteren Auffassung die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)^7$$

(nicht $\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)^2$, wie bei Ostwald steht) für den Reaktionsverlauf gültig sein, worin x die nach der Zeit t umgesetzte Menge $HBrO_3$ bedeutet. Allein es zeigt sich, dass die Gleichung

$$\frac{1}{(a - x)^6} - \frac{1}{a^6} = kt,$$

welche durch Integration der obigen sich ergibt, sich dem Reaktionsverlaufe nicht anpasst. Vom Standpunkte der elektrolytischen Dissociationstheorie wird dies leicht verständlich; denn wenn wir die Stoffe als vollkommen dissociirt annehmen, was bei verdünnten Lösungen in erster Annäherung gestattet ist, so gelangen wir zu dem Reaktionsschema

$$7\,\overset{+}{H} + \overset{-}{Br}O_3 + 6\,\overset{-}{J} = \overset{+}{H} + \overset{-}{Br} + 3\,H_2O + 3\,J_2$$

Ein Wasserstoffion befindet sich zu beiden Seiten der Gleichung und kann deshalb fortgelassen werden; im Uebrigen können wir die Reaktion in folgende beide Einzelreaktionen zerlegen:

$$6\,\overset{+}{H} + \overset{-}{Br}O_3 = \overset{-}{Br} + 3\,H_2O,$$

$$6\,\overset{-}{J} = 3\,J_2;$$

---

[1]) O. **2.** 127 (1888).

diese beiden Einzelreaktionen laufen aber nicht unabhängig neben einander, sondern müssen im gleichen Tempo sich abspielen, weil die freie Elektricität der H-Ionen sich mit derjenigen der Cl-Ionen in jedem Augenblicke neutralisiren muss. Wenn also auch für jede der beiden Einzelreaktionen die entsprechende Differentialgleichung durch das Massenwirkungsgesetz gegeben ist, so muss ausserdem noch der Bedingung, dass aus der Lösung keine freie Elektrizität abgegeben wird, Rechnung getragen werden; aber es ist bisher die Frage noch nicht gelöst, in welcher Weise diese Bedingung einzuführen ist. Es scheint dem Verfasser, als ob die Lösung dieses Problems zu einer nicht uninteressanten Bereicherung der Verwandtschaftslehre führen würde.

Qualitativ können wir jedoch auch ohne diese Kenntniss vorhersehen, dass Zusatz von Säuren, d. h. von Wasserstoffionen, die Geschwindigkeit der Umsetzung vergrössern muss, weil eben die Wasserstoffionen eine der reagirenden Molekülgattungen sind, und dass die durch den Zusatz hervorgerufene Beschleunigung um so grösser sein muss, je stärker die Säure ist, was die Versuchsergebnisse deutlich erkennen lassen.

Aehnlich liegen wahrscheinlich die Verhältnisse bei der von Landolt[1]) untersuchten Wechselwirkung zwischen Jodsäure und schwefliger Säure, die auf einander im Sinne der Gleichung

$$3SO_2 + HJO_3 = 3SO_3 + HJ$$

reagiren; ausserdem wirkt der gebildete Jodwasserstoff auf die Jodsäure im Sinne der Gleichung

$$5HJ + HJO_3 = 3H_2O + 3J_2.$$

Fügt man etwas Stärkelösung hinzu, so tritt in dem Augenblick, wo die hinreichende Jodmenge in Freiheit gesetzt ist, eine Blaufärbung der Lösung ein. Die Zeit, welche zwischen Herstellung der Lösung und Eintritt der Blaufärbung verfloss und meistens nur nach Sekunden zählte, wurde von Landolt für wechselnde Mengenverhältnisse der reagirenden Substanzen gemessen, und wenn diese Zeit auch kein einfaches und direktes Maass der Reaktionsgeschwindigkeit darstellt, vielmehr eine ziemlich komplizirte Bedeutung besitzt, so kann man doch wenigstens sagen, dass die Reaktion um so schneller verläuft, je kürzer jene ist. Im Lichte der neueren Anschauungen ist der Mechanismus obiger Reaktionen folgendermaassen aufzufassen:

$$3SO_2 + \bar{J}O_3 = 3SO_3 + \bar{J};$$

$$SO_3 + H_2O = 2\overset{+}{H} + \overset{=}{S}O_4;$$

$$6\overset{+}{H} + \bar{J} + \bar{J}O_3 = 3H_2O + J_2;$$

$$4\bar{J} = 2J_2.$$

Auch hier müssen wir vorläufig vor dem gleichen Problem wie oben Halt machen, welches in der Berücksichtigung des mit dem Umsatze verbundenen Elektrizitätsaustausches besteht; aber auch hier können wir

---

[1]) B. **16.** 249 (1885); **19.** 1317 (1886).

vorhersehen, dass Zusatz von Säuren die Reaktionsgeschwindigkeit vergrössern muss, wie in der That Landolt beobachtete. Es gelang übrigens, die Zeit, welche zwischen der Herstellung des Reaktionsgemisches und der durch die Blaufärbung der zugesetzten Stärke sichtbar gemachten Abscheidung von freiem Jod verfliesst, in vortrefflicher Uebereinstimmung mit allen zahlreichen Beobachtungen durch die empirische Formel

$$t = \frac{524{,}35}{C_S^{\,0{,}904}\, C_J^{\,1{,}642}} \text{ sek.}$$

darzustellen; darin bedeuten C_S und S_J die Konzentrationen der schwefligen Säure und Jodsäure, ausgedrückt in g-Molekülen pro Kubikmeter. Die Formel gilt für 20°.

Einfluss des Mediums. Streng genommen ist eine Konstanz des Geschwindigkeitskoeffizienten im Verlaufe der Reaktion nur bei den Systemen zu erwarten, wo infolge des stofflichen Umsatzes die Natur des Mediums, in welchem derselbe sich vollzieht, keine wesentliche Aenderung erfährt; diese Bedingung ist sicherlich nur mangelhaft bei der oben betrachteten Esterbildung, während deren Verlauf die Natur des Mediums sich erheblich ändert, höchst wahrscheinlich aber sehr vollkommen bei den in gasförmigen Systemen und zweifellos bei den in verdünnter Lösung verlaufenden Reaktionen erfüllt. Thatsächlich fanden wir bei den letzteren denn auch die ausgezeichnetsten Bestätigungen des Massenwirkungsgesetzes in seiner Anwendung auf die chemische Kinetik.

Die Frage, wie die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Natur des Mediums, in welchem der Umsatz stattfindet, sich ändert, ist bisher nur vereinzelt in Angriff genommen. Es existiren noch keine Versuche darüber, ob in gasförmigen Systemen die Geschwindigkeit des Umsatzes durch die Gegenwart indifferenter Gase beeinflusst wird oder nicht, ob also etwa der Zerfall des Arsenwasserstoffes bei Gegenwart von Stickstoff in anderem Tempo vor sich geht als für sich allein; aus der Thatsache jedoch, dass ein Gleichgewichtszustand in einem gasförmigen System, z. B. der Dissociationszustand eines Gases, durch Beimengung eines fremden indifferenten Gases nicht verschoben wird, folgt unzweifelhaft, dass die beiden entgegengesetzten Reaktionsgeschwindigkeiten, welche sich im Gleichgewichte gerade kompensiren, wenn überhaupt, so doch sicherlich in gleicher Weise beeinflusst werden, und die wahrscheinlichste Annahme ist wohl vorläufig bis zur experimentellen Entscheidung der Frage, dass sie alle beide ungeändert bleiben, d. h. dass indifferente Gase auch auf die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Einfluss sind.

Das aus vielen Gründen sehr interessante Problem, wie sich die Reaktionsgeschwindigkeit eines in einer Lösung vor sich gehenden chemischen Prozesses mit der Natur des Lösungsmittels ändert, ist, abgesehen von einigen gelegentlichen Versuchen Ostwald's, zum ersten Male eingehend von Menschutkin[1]) in Angriff genommen, welcher dazu die zur Bildung von Tetraäthylammoniumjodid führende Einwirkung von Triäthylamin auf Alkyljodid wählte:

$$N(C_2H_5)_3 + C_2H_5J = N(C_2H_5)_4J.$$

[1]) O. **6.** 41 (1890).

Ein Volum der Mischung beider Substanzen wurde immer mit 15 Volumina eines Lösungsmittels zusammengebracht und im zugeschmolzenen Röhrchen bestimmte Zeit auf 100° erhalten, worauf die gebildete Menge der Ammoniumbase titrirt und so der Fortschritt der Reaktion ermittelt wurde. Letztere verlief in allen untersuchten 23 Lösungsmitteln normal, d. h. der für bimolekulare Reaktionen gültigen Formel entsprechend, und vollständig; allein die Werthe des Geschwindigkeitskoeffizienten k variirten mit der Natur des Lösungsmittels in ausgesprochenster Weise, wie einige in folgender Tabelle verzeichnete Zahlen beweisen:

Lösungsmittel	k	Lösungsmittel	k
Hexan	0,000180	Methylalkohol . .	0,0516
Heptan	0,000235	Aethylalkohol . .	0,0366
Xylol	0,00287	Allylalkohol . . .	0,0433
Benzol	0,00584	Benzylalkohol . .	0,133
Aethylacetat . .	0,0223	Aceton	0,0608
Aethyläther . . .	0,000757		

Die Gegenwart einer Hydroxylgruppe, sowie ungesättigter Bindungen im Molekül sind hiernach günstig für die Reaktionsgeschwindigkeit; in homologen Reihen nimmt sie mit zunehmendem Molekulargewicht ab.

Im hohen Grade aber scheint bemerkenswerth der Umstand, dass die mit grosser „dissociirender Kraft" gegenüber gelösten Substanzen (vergl. S. 140 u. 213) ausgerüsteten Lösungsmittel hiernach, wenigstens im Grossen und Ganzen, gleichzeitig diejenigen sind, die dem gelösten Stoffe die grösste Reaktionsfähigkeit ertheilen; auf eine rein physikalische Wirkung des Lösungsmittels, die etwa darin bestehen könnte, dass jenes die Zahl der molekularen Zusammenstösse ändert, lassen sich, wie auch Menschutkin betont, die enormen Unterschiede der Geschwindigkeitskonstanten sicherlich nicht zurückführen.

Schliesslich sei noch ein neuerdings[1]) angestellter Versuch erwähnt, bei dem die Geschwindigkeit, mit welcher Methylacetat (S. 278) von Säuren katalysirt wird, in mit Agar-Agar gelatinirtem Wasser bis auf 1% ebenso gross sich ergab, wie in reinem; es ist dies damit in Parallele zu stellen, dass auch die Diffusionsgeschwindigkeit[2]) gelöster Substanzen in Agar-Agar-Gelatine von der im reinen Wasser nicht erheblich verschieden ist.

Kinetik heterogener Systeme. Die Geschwindigkeit der Einwirkung in heterogenen Systemen besitzt nicht entfernt das gleiche theoretische Interesse wie die Reaktionsgeschwindigkeit homogener Systeme, weil sie in höchstem Maasse von der Grösse und Beschaffenheit der Trennungsfläche der reagirenden Phasen und von an-

[1]) Reformatzky, O. **7.** 34 (1891).
[2]) Voigtländer, O. **3.** 316 (1889).

deren Umständen mehr sekundärer Natur, wie Diffusionsfähigkeit, abhängig ist.

Aus diesen Gründen bietet es Schwierigkeiten, bei Vorgängen, wie Auflösung von festen Stoffen in einem Lösungsmittel oder von Metallen in Säuren, konstante und einfacher Deutung fähige Zahlen zu erhalten, welche ein Maass für die Geschwindigkeit der betreffenden Reaktion abgeben. Gerade bei festen Stoffen ist die Oberflächenbeschaffenheit grossen Schwankungen unterworfen und es bietet nicht geringe Schwierigkeiten, das betreffende Material von hinreichend gleichförmiger Beschaffenheit zu erhalten. Die Auflösungsgeschwindigkeit von reinem Zink in Säuren wächst ausserordentlich infolge nur geringer fremdartiger Beimengungen, was sich sehr einfach aus der elektromotorischen Wirksamkeit dieser Beimengungen gegen das Zink erklärt, die zu einer Ausbildung unzähliger kleiner Kreisströme und einer hierdurch verursachten elektrolytischen Ueberführung des Zinkes in die Lösung Veranlassung geben. Aus diesem Grunde haben die zahlreichen Versuche hierüber noch zu keinem einfachen Resultate geführt [1]).

Nach dem Massenwirkungsgesetze liegen für die Auflösung von Metallen in Säuren und für analoge Vorgänge folgende Annahmen nahe: die Geschwindigkeit des Umsatzes wird in jedem Augenblicke 1. der Grösse der Berührungsfläche O von Metall und Säure, 2. der Konzentration der Säure proportional sein; bezeichnet man den Säuretiter, welchen die Lösung bei Beginn des Vorganges zur Zeit $t = o$ besitzt, mit a und somit denjenigen zur Zeit t, nachdem x Aequivalente Metall in Lösung gegangen sind, mit $a - x$, so folgt aus obigen Annahmen für die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. für die in der Zeit dt in Lösung gehende Menge dx des Metalls

$$\frac{dx}{dt} = kO(a - x)$$

oder integrirt unter der Annahme, dass während der Auflösung die Oberfläche konstant erhalten wird,

$$\ln \frac{a}{a - x} = kOt,$$

worin k den Geschwindigkeitskoeffizienten bedeutet. Die Formel kann wohl schon deshalb nur eine annähernde Gültigkeit besitzen, weil der wohl unzweifelhaft vorhandene Einfluss des durch die Auflösung des Metalls gebildeten Salzes auf die Reaktionsgeschwindigkeit nicht berücksichtigt ist.

Obige Formel hat Boguski [2]) bei Versuchen leidlich verifiziren können, welche er über die Auflösungsgeschwindigkeit von carrarischem Marmor in Säuren anstellte. Eine gewogene Marmorplatte wurde in die Säure eingetaucht und nach gemessener Zeit herausgenommen, getrocknet und wiederum gewogen; aus der Gewichtsabnahme ergaben sich die bestimmten Werthen von t entsprechenden x-Werthe. Aequivalente Lösungen von HCl, HBr und HNO_3 wirkten, wie zu erwarten,

---

[1]) De la Rive (1830); Boguski, B. **9.** 1646 (1876); Kajander, B. **14.** 2050 u. 2676 (1881); Spring u. van Aubel; O. **1.** 465 (1887) u. A.

[2]) B. **9.** 1646 (1876); vergl. auch Boguski u. Kajander, B. **10.** 34 (1877).

mit gleicher Geschwindigkeit auf den Marmor ein. Von Spring[1]) ist späterhin der Einfluss der Temperatur besonders untersucht worden; es zeigte sich, dass einer Temperaturerhöhung von 15⁰ auf 35⁰ und von 35⁰ auf 55⁰ je eine Verdoppelung der Auflösungsgeschwindigkeit entsprach, dass also auch auf Reaktionen in heterogenen Systemen die Temperatur einen ähnlich stark beschleunigenden Einfluss ausübt, wie es bei homogenen Systemen regelmässig konstatirt wurde. Doppelspath zeigte eine etwas verschiedene Auflösungsgeschwindigkeit, als der Angriff der Säure nach seinen beiden krystallographischen Hauptrichtungen erfolgte[2]); der Quotient der Reaktionsgeschwindigkeiten in Richtung des Quer- und des Längsschnittes des Krystalls betrug bei 15⁰ 1,13, bei 35⁰ 1,15 und bei 55⁰ 1,14.

Kinetische Natur des physikalischen und chemischen Gleichgewichtes. Am Schlusse unserer Betrachtungen über den Verlauf chemischer Vorgänge wollen wir noch einmal zur Besprechung der Gleichgewichtszustände zurückkehren. Es wurde wiederholt darauf hingewiesen, dass im Sinne der kinetischen Molekulartheorie jeder Gleichgewichtszustand zwischen gegenseitiger Umwandlung fähigen Stoffen, mag derselbe mehr physikalischer, mag er ausgesprochen chemischer Natur sein, mag er in einem homogenen, mag er in einem heterogenen System sich herstellen, nicht als ein statischer, sondern als ein dynamischer aufzufassen ist; dieser Anschauung gemäss nehmen wir nicht an, dass im Gleichgewicht die stoffliche Umwandlung überhaupt aufgehört hat, sondern dass sie nur im einen Sinne mit der gleichen Geschwindigkeit sich vollzieht wie im anderen, und dass aus diesem Grunde in Summa keine Aenderung am System zu beobachten ist.

In dieser Weise gaben wir uns Rechenschaft vom Gleichgewichte zwischen Wasser und Wasserdampf (S. 44), zwischen Alkohol und Essigsäure einerseits und Ester und Wasser andrerseits (S. 205), zwischen einem gleichen in Lösung und im Gaszustande befindlichen (S. 261) oder sich zwischen zwei Lösungsmitteln vertheilenden Stoffe (S. 268) u. s. w. In allen diesen Fällen wurde der Gleichgewichtszustand dadurch charakterisirt, dass während jedes Zeitmomentes der Umsatz im einen Sinne der Reaktionsgleichung ebenso viel wie im entgegengesetzten betrug.

Es drängt sich nun die Frage auf, wie gross dieser Umsatz in jedem einzelnen Falle ist, eine Frage jedoch, von der mir nicht bekannt ist, dass sie bisher aufgeworfen oder gar beantwortet wurde. Es ist jedenfalls evident, dass im Sinne der molekulartheoretischen Betrachtungsweise diese Frage ihre vollkommene Berechtigung und ihr Gegenstand eine wohl definirbare physikalische Bedeutung besitzt, auch wenn sie sich einer direkten experimentellen Beantwortung naturgemäss entzieht. So ist es gewiss von Interesse zu wissen, wie viel Ester und Wasser sich während der Zeiteinheit im Gleichgewichtszustande zwischen diesen Stoffen und zwischen Alkohol und Essigsäure bildet; die gleiche Menge muss sich dann natürlich während derselben Zeit in Alkohol und Essigsäure umsetzen.

---

[1]) O. **1.** 209 (1887).
[2]) Spring, O. **2.** 13 (1888).

In der That ist die Beantwortung dieser Frage in allen den Fällen möglich, wo wir die Reaktionsgeschwindigkeit einer nicht vollständig verlaufenden Reaktion messen können, wie es z. B. im eben erwähnten Falle möglich gewesen ist; bezeichnen wir wieder die Koeffizienten, welche den partiellen Reaktionsgeschwindigkeiten in beiden Richtungen der Reaktionsgleichung entsprechen, mit k und k′ (S. 289), so liefert die Messung der thatsächlichen Geschwindigkeit die Differenz

$$k - k',$$

und die Messung des Gleichgewichtszustandes den Quotienten

$$\frac{k}{k'},$$

woraus sich dann k und k′ einzeln und somit auch der gegenseitige Umsatz im Gleichgewichtszustande berechnen lässt.

Aus der experimentell gemessenen Geschwindigkeit der Esterbildung bei äquivalentem Mengenverhältniss von Alkohol und Säure fanden wir für

$$k - k' = \frac{3}{4} \frac{1}{t} \ln \frac{2 - x}{2 - 3x}$$

und zwar betrug, als die umgesetzte Menge x nach Aequivalenten und die Zeit t nach Tagen gezählt wurde,

$$\frac{4}{3}(k - k') = 0{,}00575.$$

Ferner war (S. 206)

$$\frac{k}{k'} = 4,$$

woraus sich

$$k = 0{,}00575$$

berechnet. Da nun im Gleichgewicht je $\frac{1}{3}$ Aequivalent Alkohol und Säure vorhanden sind, so ergibt die (früher als „partielle“ bezeichnete) Geschwindigkeit des Umsatzes im Gleichgewichtszustande

$$v = 0{,}00575 \, \frac{1}{3} \times \frac{1}{3} = 0{,}00064.$$

Während eines Tages verbinden sich also in dem aus

$\frac{1}{3}$ g-Mol. Alkohol + $\frac{1}{3}$ g-Mol. Essigsäure + $\frac{2}{3}$ g-Mol. Ester + $\frac{2}{3}$ g-Mol. Wasser

gebildeten Systeme nur

0,00064 g-Mol.

Alkohol und Essigsäure, und die gleiche Menge wird während dieser Zeit natürlich zurückgebildet. Aus der Kleinheit dieser Zahl ersieht man, dass man sich keineswegs den gegenseitigen Austausch immer als sehr stürmisch vorzustellen hat; mit steigender Temperatur freilich (obige Zahl bezieht sich auf Zimmertemperatur) wird die Geschwindigkeit des Austausches im gleichen Maasse wie k — k′, also äusserst rapide, zunehmen.

Es sei übrigens ausdrücklich noch darauf hingewiesen, dass wir das Massenwirkungsgesetz als eine sicher begründete Erfahrungs-

thatsache und demgemäss als unabhängig von jeder molekulartheoretischen Spekulation ansehen müssen; wenn letztere sich auch einst als ungenügend und insbesondere die kinetische Auffassung des physikalischen und chemischen Gleichgewichtes als unstatthaft herausstellen sollte, so blieben davon die in diesem Buche entwickelten Gesetze des stofflichen Umsatzes vollkommen unberührt. Vielmehr würde jede neue Theorie es sich zur Pflicht machen müssen, von der Erfahrungsthatsache der chemischen Massenwirkung in ihrer Weise sich Rechenschaft zu geben.

Viertes Buch.

Die Umwandlungen der Energie (Verwandtschaftslehre II.).

I. Kapitel.

Wärme und chemische Energie (Thermochemie).

Allgemeines. In dem vorangehenden Buche haben wir uns vorwiegend mit den stofflichen Umwandlungen in ihrer Abhängigkeit vom gegenseitigen Mengenverhältnisse der reagirenden Komponenten beschäftigt; indem wir die Verschiebung des Gleichgewichts und den Verlauf der Reaktion stets isotherm vollzogen und so Temperaturerhöhungen ausgeschlossen uns dachten, auch von Zufuhr elektrischer Energie und von Einwirkung des Lichtes absahen, konnten wir die chemischen Umsetzungen als rein stoffliche ohne Rücksicht auf die mit ihnen verbundenen Energieänderungen betrachten.

Ausser vom Mengenverhältniss ist nun aber Gleichgewichtszustand wie Reaktionsgeschwindigkeit von einer Anzahl anderer Faktoren abhängig, deren Wirkungen auf das betrachtete System wir uns sämmtlich auf Zuleitung oder Entziehung von Energie zurückgeführt denken können; diese Faktoren sind insbesondere Temperatur, Druck, Elektrisirung und Belichtung. Umgekehrt ist aber eine chemische Umsetzung auch ihrerseits stets von Energieänderungen begleitet, die sich in einer Aenderung dieser Faktoren äussern.

Bei weitem von grösster Wichtigkeit und Allgemeinheit sind die Wirkungen von Druck und Temperatur auf chemischen Umsatz einerseits und die Wärmeentwickelung und Leistung äusserer Arbeit bei chemischen Prozessen andererseits; die Besprechung dieser Verhältnisse bildet den Gegenstand der Thermochemie, welcher das erste Kapitel dieses Buches gewidmet sei; in den beiden folgenden werden dann die Grundzüge der Elektrochemie und Photochemie dargelegt werden.

Anwendungen des ersten Hauptsatzes auf chemische Vorgänge. Wärmetönung. Wie in der Einleitung auseinandergesetzt (S. 7), können wir bei jedem in der Natur sich abspielenden Vorgange folgende Energieänderungen unterscheiden: 1. Abgabe oder Aufnahme

von Wärme, 2. Leistung äusserer Arbeit, 3. Aenderung der inneren Energie. Betrachten wir ein chemisches System und nehmen wir der Einfachheit willen an, es sei, nachdem ein stofflicher Umsatz in ihm stattgefunden hat, wieder zur Anfangstemperatur zurückgekehrt, welche es vor Beginn des Umsatzes besessen hat, so muss nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie die entwickelte Wärme Q vermehrt um die vom Systeme geleistete äussere Arbeit A gleich der Abnahme der innern Energie des Systemes sein.

Die bei einer Reaktion entwickelte Wärme kann nun ohne Schwierigkeit dadurch gemessen werden, dass man das Gefäss, welches das Reaktionsgemisch enthält, in das Wasser eines Kalorimeters taucht und die Reaktion passend einleitet; da in allen Fällen die Erwärmung des Wassers des Kalorimeters nur nach wenigen Graden zählt, so ist die Endtemperatur von der Anfangstemperatur nur unbedeutend verschieden. Die mit dem Vorgange verbundene Arbeitsleistung besteht in fast allen Fällen in der Ueberwindung des Atmosphärendruckes und lässt sich demgemäss aus der mit der Reaktion verbundenen Volumänderung in Literatmosphären angeben und durch Multiplikation mit 24,34 auf g-cal. reduciren.

Die Summe der bei einer Reaktion entwickelten Wärmemenge und der geleisteten äusseren Arbeit, beide Grössen in g-cal. ausgedrückt, wollen wir als **„Wärmetönung“** der betreffenden Reaktion bezeichnen; dieselbe kann natürlich positiv oder negativ sein, indem bei einer Reaktion sowohl Wärme entwickelt wie absorbirt, äussere Arbeit sowohl gegen den äusseren Druck wie von dem äusseren Drucke geleistet werden kann. Die entwickelte Wärme und die geleistete Arbeit sind natürlich ceteris paribus beide der Quantität der umgesetzten Substanz proportional; wir werden, wo nichts anderes bemerkt ist, die Wärmetönung immer auf den Umsatz einer g-Molekel beziehen.

So beobachtet man z. B., dass bei Auflösung von einem g-Atom Zink (= 65,1 g) in verdünnter Schwefelsäure bei 20° 34200 g-cal. entwickelt werden. Gleichzeitig wird ein g-Mol. Wasserstoff (= 2 g) in Freiheit gesetzt, wodurch gegen den Druck der Atmosphäre eine gewisse äussere Arbeit geleistet wird; da nun ein g-Molekül eines beliebigen Gases bei 0° 22,35, bei der absoluten Temperatur T somit $22,35 \frac{T}{273}$ Liter (S. 22) einnimmt, so beträgt die vom Systeme geleistete äussere Arbeit

$$22,35 \frac{T}{273} = 0,0819\,T \text{ Literatmosphären}$$

oder, da eine Literatmosphäre äquivalent 24,34 g-cal. (S. 7) ist, rund

$$2\,T \text{ g-cal.}$$

Bei der Auflösung des Zinkes wurde also eine Arbeit von

$$2(273 + 20) = 586 \text{ g-cal.}$$

gegen den Atmosphärendruck geleistet.

Die Wärmetönung der Reaktion oder die Differenz zwischen den

Werthen der inneren Energie, welche das System vor und nach der Auflösung des Zinks besass, beträgt somit

$$34200 + 586 = 34786 \text{ g-cal.}$$

Man ersieht aus diesem Beispiele, dass selbst hier, wo ein Gas sich entwickelt, wo also die Volumänderung des Systems infolge der Reaktion eine sehr bedeutende ist, die geleistete äussere Arbeit nur die Rolle einer Korrektionsgrösse spielt, und dass sie in den Fällen, wo die reagirenden und entstehenden Stoffe sämmtlich fest oder flüssig sind, die Volumänderung also von einer viel kleineren Grössenordnung ist, als gegen die unvermeidlichen Beobachtungsfehler verschwindend gänzlich ausser Acht gelassen werden kann.

Thermochemische Bezeichnungsweise. Wenn eine Reaktion nach dem allgemeinen Schema (S. 189)

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots = n_1' A_1' + n_2 A_2' + \ldots$$

vor sich geht, so wird sie mit einer gewissen Wärmetönung verbunden sein, und zwar möge letztere bei der Vereinigung von n_1 g-Mol. des Stoffes A_1 und n_2 g-Mol. des Stoffes n_2 u. s. w. q betragen; dann würde sie nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie nothwendig $-q$ betragen, wenn n_1' g-Mol. des Stoffes A_1' und n_2 g-Mol. des Stoffes A_2' u. s. w. zusammentreten. Der Werth von q entspricht der Energiedifferenz zwischen den beiden Systemen

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots \text{ und } n_1' A_1' + n_2' A_2' + \ldots$$

Der Energieinhalt eines chemischen Systems ist gleich der Summe der Energieinhalte der einzelnen Komponenten; bezeichnen wir den Energieinhalt eines g-Moleküls des Stoffes A durch das Symbol

$$(A),$$

so wird

$$n(A)$$

den Energieinhalt von n Molekülen des Stoffes A darstellen. Den Energieinhalt der beiden oben betrachteten Systeme werden wir somit durch die Symbole

$$n_1(A_1) + n_2(A_2) + \ldots \text{ und } n_1'(A_1') + n_2'(A_2') + \ldots$$

bezeichnen, und die Wärmetönung der zwischen ihnen stattfindenden Reaktion wird

$$q = n_1(A_1) + n_1(A_2) + \ldots - n_1'(A_1') - n_2'(A_2') - \ldots$$

betragen, weil eben q der Differenz der Energieinhalte beider Systeme entspricht. Wenn q positiv, d. h. mit dem Verlaufe der Reaktion im Sinne der Gleichung von links nach rechts eine Entwickelung von Wärme verbunden ist, so nennt man die Reaktion exothermisch; die entgegengesetzte Reaktion muss dann unter Absorption von Wärme vor sich gehen und man nennt sie endothermisch. So bedeutet z. B. das Symbol

$$(S) + (O_2) - (SO_2), = 71080,$$

dass einer Vereinigung von 32 g Schwefel und 32 g Sauerstoff eine

Wärmeentwickelung von 71080 g-cal. entspricht. Die Bildung des Schwefeldioxyds aus den Elementen ist also eine exothermische Reaktion.

Die Werthe von (A) selber, d. h. die absoluten Energieinhalte des g-Moleküls eines Stoffes kennen wir nicht, wenn auch die kinetische Gastheorie zuweilen zu einer (hypothetischen) Vorstellung ihrer Grösse führt; so würde nach den Anschauungen dieser Theorie der Energieinhalt des einatomigen Quecksilberdampfes, der ausschliesslich in der fortschreitenden Energie seiner Atome besteht, bei der Temperatur T (S. 31)

$$\frac{M}{2} u^2 = 184200^2 \frac{T}{273}$$

absolute Einheiten ($cm^2 g$) betragen. Allein die Kenntniss der gesammten Energieinhalte der Stoffe ist für praktische Zwecke gänzlich belanglos, weil wir es immer nur mit Energiedifferenzen verschiedener Systeme zu thun haben, zu deren Kenntniss uns die thermochemische Messung führt.

Der Energieinhalt des gleichen Stoffes ändert sich, wenn er seinen Aggregatzustand wechselt oder in eine andere Modifikation übergeht. So beträgt die Energiedifferenz zwischen Wasser von 100° und Wasserdampf von der gleichen Temperatur

$$(H_2O \text{ flüssig}) - (H_2O \text{ gasf.}) = 536{,}4 \times 18 + 2 \times 373 = 11400,$$

weil die Verdampfungswärme von 1 g Wasser zu 536,4 gefunden wurde und die äussere geleistete Arbeit $2T = 746$ ausmacht. Die Energiedifferenz zwischen Eis und flüssigem Wasser beträgt

$$(H_2O \text{ fest}) - (H_2O \text{ flüssig}) = 79 \times 18 = 1422,$$

weil bei der Verflüssigung von 1 g Wasser 79 g-cal. frei werden. Die äussere Arbeit hat wegen der geringen Volumänderung hier nur einen minimalen Betrag. Die Energiedifferenz zwischen 1 g-Atom der rhombischen und monosymmetrischen Modifikation des Schwefels beträgt z. B.

$$(S_r) - (S_m) = 32 \times 2{,}52 = 80{,}6.$$

Es ist daher thermochemischen Angaben in allen Fällen, wo ein Zweifel obwalten kann, Auskunft darüber beizufügen, in welchem Aggregatzustande bezw. in welcher Modifikation die reagirenden und gebildeten Substanzen sich befanden.

Häufig misst man die Wärmetönungen von in verdünnter wässeriger Lösung reagirenden Substanzen; den Energieinhalt einer in viel Wasser aufgelösten Substanz A bezeichnet man durch das Symbol

$$(A\,aq.)$$

(aq. = aqua); es entspricht demgemäss

$$q = (A) - (A\,aq.)$$

der Wärmemenge, welche bei Auflösen eines g-Moleküls von A in viel Wasser entwickelt wird, der sogen. molekularen Lösungswärme. Die Erfahrung lehrt, dass weiterer Zusatz von Wasser zu einer an sich bereits verdünnten Lösung mit keiner merklichen Wärmeentwickelung verbunden ist; anders bei konzentrirten Lösungen, wo die sogen.

Verdünnungswärme häufig sehr beträchtlich ist; so besagt die Gleichung

$$(H_2SO_4 + 3H_2O) + 2(H_2O) - (H_2SO_4 + 5H_2O) = 1970,$$

dass beim Hinzufügen von weiteren zwei H_2O zu einer Lösung von der Zusammensetzung $H_2SO_4 + 3H_2O$ 1970 g-cal. entwickelt werden. Der Inhalt der thermochemischen Gleichung

$$(HCl\,aq.) + (NaOH\,aq.) - (NaCl\,aq.) = 13740$$

ist dementsprechend der, dass bei der Neutralisation eines Aequivalentes Salzsäure durch ein Aequivalent Natron in verdünnter Lösung 1374 g-cal. entwickelt werden, die sogen. Neutralisationswärme.

Die beim Zusammentritt von Elementen zu einer Verbindung entwickelte Wärmemenge nennt man die Bildungswärme dieser Verbindung. Die Gleichung

$$(S) + 1{,}5(O_2) - (SO_3) = 103300$$

besagt also, dass die Bildungswärme von Schwefeltrioxyd aus festem Schwefel (32 g) und gasförmigem Sauerstoff (48 g) 103300 g-cal. beträgt. Man kann die Wärmetönung jeder beliebigen Reaktion angeben, wenn man die Bildungswärmen sämmtlicher in ihr vorkommenden Molekülgattungen kennt (s. u.), und aus diesem Grunde besitzt diese Grösse besonderes Interesse.

Man pflegt die obige Bezeichnungsweise in den Fällen abzukürzen, wo aus der Beschreibung des Anfangszustandes der nach Beendigung der Reaktion vorhandene Zustand des Systems ohne Weiteres zu ersehen ist. Man bezeichnet in einem solchen Falle die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand des Systems dadurch, dass man die Formeln der reagirenden Stoffe durch Kommata getrennt in eine gemeinsame Klammer einschliesst. So schreibt man z. B. für

$$(S) + (O_2) - (SO_2) = 71080$$

kürzer

$$(S, O_2) = 71080,$$

für

$$(HCl\,aq.) + (NaOH\,aq.) - (NaCl\,aq.) = 13740$$

kürzer

$$(HCl\,aq., NaOH\,aq.) = 13740$$

und ebenso in anderen Fällen. Natürlich bedeutet dann z. B.

$$-(HCl\,aq., NaOH\,aq.)$$

die Wärmemenge, welche bei der Trennung einer wässerigen Lösung von Chlornatrium in eine wässerige Lösung von Natron und von Salzsäure absorbirt wird.

Einfluss der Temperatur auf die Wärmetönung. Wenn wir die gleiche Reaktion einmal bei der Temperatur t_1, sodann bei t_2 sich abspielen lassen, so wird in beiden Fällen die Wärmetönung eine verschiedene sein und zwar möge sie q_1 und q_2 betragen. Nun können wir folgenden Kreisprozess uns ausgeführt denken. Bei der Temperatur t_1 lassen wir die Reaktion vor sich gehen, wobei die Wärmemenge q_1 entwickelt wird; hierauf erhöhen wir die Temperatur des Systems

auf t_2, wobei es der Zufuhr von $(t_2 - t_1)\, c'$ g-cal. bedarf, worin c' die Wärmekapazität der bei der Reaktion entstandenen Stoffe bedeutet; wenn wir nun die Reaktion bei t_2 im entgegengesetzten Sinne vor sich gehen lassen und hierauf wieder auf t_1 abkühlen, so wird einerseits die Wärmemenge q_2 gebunden, andrerseits diejenige $(t_2 - t_1)\, c$ abgegeben, worin c die Wärmekapazität der reagirenden Stoffe bedeutet, und das System ist wieder zum Anfangszustande zurückgekehrt. Das Gesetz von der Erhaltung der Energie liefert hier die Beziehung, dass vom Systeme ebenso viel Wärme aufgenommen wie abgegeben ist, dass also

$$q_2 + (t_2 - t_1)\, c' = q_1 + (t_2 - t_1)\, c$$

oder

$$\frac{q_2 - q_1}{t_2 - t_1} = c - c'$$

sein muss; der Unterschied der Wärmekapazität der reagirenden und gebildeten Stoffe entspricht also der Zunahme der Wärmetönung pro Grad Temperaturerhöhung. Da nun die spezifischen Wärmen der in der Reaktionsgleichung vorkommenden Stoffe der direkten Messung einzeln zugänglich sind, so lässt sich der Temperaturkoeffizient der Wärmetönung auf diesem indirekten Wege sehr viel genauer bestimmen, als es durch unmittelbare Messung der Wärmetönung bei zwei verschiedenen Temperaturen möglich wäre.

Wir sind S. 175 zu dem Satze gelangt, dass die spezifische Wärme starrer Verbindungen eine additive Eigenschaft ist, dass mit anderen Worten bei der Vereinigung fester Stoffe zu einer festen Verbindung die Wärmekapazität ungeändert bleibt; nach dem Obigen kann dies Gesetz dahin erweitert werden, dass die Verbindungswärme fester Stoffe von der Temperatur unabhängig ist. Die Ausführung der Rechnung an speziellen Fällen lehrt, dass der Temperaturkoeffizient der Verbindungswärme von Stoffen wie Jod und Silber jedenfalls kleiner als 0,0001 sein muss. In jedem Falle ist natürlich thermochemischen Angaben Auskunft über die Temperatur beizufügen, bei welchen die Messungen angestellt sind.

Gesetz der konstanten Wärmesummen. Lassen wir ein System verschiedenartige chemische Umsetzungen erleiden, um es schliesslich wieder auf den Anfangszustand zurückzubringen, so muss die mit den Prozessen verbundene Wärmetönung in Summa gleich Null sein, weil andernfalls ein Verlust oder Gewinn an Energie zu verzeichnen wäre, was dem ersten Hauptsatze widerstreitet. Bringen wir das System auf zwei verschiedenen Wegen zu dem gleichen Endzustande, so muss hiernach beide Male dieselbe Wärmetönung stattfinden, d. h. die Energiedifferenz zwischen zwei gleichen Zuständen des Systems muss die gleiche sein, unabhängig auf welchem Wege es von dem einen in den andern Zustand übergeführt wird. Es ist sehr bemerkenswerth, dass dieser Satz, welcher natürlich nicht nur für chemische Systeme, sondern allgemeine Gültigkeit besitzt, von Hess[1]) bereits 1840, also früher als das Gesetz von der Erhaltung der Energie aus verschwommenen Vorahnungen über die Schwelle des Bewusst-

[1]) Ostwald's Klassiker Nr. 9.

seins der naturwissenschaftlichen Welt getreten war, mit grösster Klarheit als das Gesetz der konstanten Wärmesummen ausgesprochen und experimentell sicher begründet wurde.

Zur Verdeutlichung des Satzes der konstanten Wärmesummen diene folgendes Beispiel; wir betrachten ein aus 1 g-Mol. Ammoniak (NH_3), 1 g-Mol. Chlorwasserstoff (HCl) und einer grossen Menge Wasser gebildetes System in den beiden Zuständen: 1. die drei Stoffe befinden sich von einander getrennt und 2. die drei Stoffe bilden eine homogene Lösung von Chlorammonium in sehr viel Wasser. Wir können aus dem ersten Zustande zum zweiten auf zwei verschiedenen Wegen gelangen, indem man einerseits zunächst die beiden Gase sich zu festem Salmiak verbinden lässt und letzteren in Wasser auflöst, und indem man andererseits die beiden Gase einzeln von Wasser absorbiren lässt und die so entstandenen Lösungen zur gegenseitigen Neutralisation bringt. Die entsprechenden Wärmetönungen betrugen:

Erster Weg	Zweiter Weg
(NH_3, HCl) = + 42100 cal.	(NH_3, aq.) = + 8400 cal.
(NH_4Cl, aq.) = — 3900 „	(HCl, aq.) = + 17300 „
	(NH_3 aq., HCl aq.) = + 12300 „
(NH_3, HCl, aq.) = + 38200 cal.	(NH_3, HCl, aq. = + 38000 cal.

In der That ergibt sich die Energiedifferenz zwischen dem Anfangs- und Endzustand des Systems in beiden Fällen innerhalb der Beobachtungsfehler gleich.

Der Satz der Konstanz der Wärmesummen ist für die praktische Thermochemie von ganz ausserordentlicher Wichtigkeit und von vielseitiger Anwendung. Für die direkte Untersuchung im Kalorimeter sind nur wenige Reaktionen geeignet, weil es für die Genauigkeit der Messung unbedingt erforderlich ist, dass die Reaktion sich leicht hervorrufen lässt, schnell verläuft, um nicht durch Wärmestrahlung allzu grosse Verluste zu haben, und frei von Nebenreaktionen ist, die häufig sich nicht in Rechnung setzen lassen. Fast immer aber gelingt es in den Fällen, wo die Bedingungen der Schnelligkeit, Vollständigkeit und Einfachheit des Verlaufes nicht erfüllt sind, auf Umwegen zum Ziele zu gelangen, indem man durch Zuhülfenahme geeigneter Zwischenkörper das System von dem einen in den andern der beiden Zustände überführt, deren Energiedifferenz gemessen werden soll. So ist es uns nicht möglich, die Energiedifferenz zwischen Holzkohle und Diamant direkt zu bestimmen, weil eben die Ueberführung der einen Modifikation in die andere sich nicht bewerkstelligen lässt. Verwandeln wir aber Holzkohle und Diamant mit Hinzuziehung eines Zwischenkörpers in die gleiche Verbindung, so liefert die Differenz dieser beiden Wärmemengen den Wärmewerth der Umwandlung aus der einen Modifikation in die andere. Ein derartiger, sehr häufig verwandter Zwischenkörper ist der Sauerstoff; als einmal Holzkohle, sodann Diamant in Sauerstoff verbrannt wurden, betrugen die Verbrennungswärmen pro g-Atom 96960 und 93940 cal., woraus mit Sicherheit zu schliessen ist, dass bei der Ueberführung von Diamant in Holzkohle 96960 — 94940 = 3020 cal. absorbirt werden. Auf dem gleichen Wege lässt sich die

Bildungswärme vieler organischer Verbindungen aus dem Wärmewerthe ihrer Verbrennung in Sauerstoff ermitteln, bei welchem Vorgange die Verbindung von unbekannter in Verbindungen von bekannter Bildungswärme (CO_2, H_2O etc.) übergeführt wird. Die Energiedifferenz von (H_2, J_2) und 2(HJ) ist ebenfalls keiner direkten Messung zugänglich, weil Wasserstoff und Jod sich nur äusserst langsam und träge mit einander verbinden (S. 196); wenn wir aber Jodwasserstoff in Wasser lösen, mit Kali neutralisiren, das Jod durch Chlor in Freiheit setzen, das gebildete Chlorkalium in Kali und Salzsäure zerlegen, die Salzsäure wiederum in Chlor und Wasserstoff spalten, so sind wir mittelst der Zwischenkörper H_2O, KOH und Cl von gasförmigem Jodwasserstoff zu freiem Wasserstoff und freiem Jod gelangt, und zwar mittelst Reaktionen, die schnell und glatt in dem einen oder andern Sinne verlaufen und deren Wärmetönung demgemäss einzeln gut messbar ist. In der That hat man auf diesem Wege die Bildungswärme des gasförmigen Jodwasserstoffs bestimmt.

Wegen der im einzelnen erhaltenen Zahlenwerthe muss auf den speziellen Theil dieses Werkes verwiesen werden; es sei hier nur noch bemerkt, dass neben Hess, Andrews, Graham, Marignac, Favre und Silbermann u. A. die thermochemische Untersuchung der verschiedensten Reaktionen besonders von J. Thomsen (seit 1853) und Berthelot (seit 1865) in Angriff genommen und systematisch durchgeführt wurde [1].

Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie. Historisches. Die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie war ein Schritt von fundamentaler Bedeutung, weil wir hierdurch erst zu einem Einblick in die Beziehungen zwischen chemischer Energie, Wärme und äusserer Arbeitsfähigkeit gelangt sind und hierdurch erst in den Stand gesetzt wurden, auf die Fragen, inwieweit die bei chemischen Prozessen frei werdende Energie unbeschränkt verwandelbar, ob sie mehr von der Natur der Wärme oder mehr von der Natur der kinetischen Energie bewegter Massen ist, wenn auch nicht in jedem speziellen Falle eine ausreichende Antwort zu geben, so doch den Weg zur systematischen Inangriffnahme klar vorzuschreiben.

Das Verdienst, zuerst die chemischen Prozesse, speziell die Dissociation, vom Gesichtspunkte der Thermodynamik betrachtet und durch den Erfolg seiner Rechnungen die Fruchtbarkeit der mechanischen Wärmetheorie auch auf diesem Gebiete dargethan zu haben, gebührt unzweifelhaft A. Horstmann [2]. Bald darauf ist von J. W. Gibbs [3]) das Problem sehr eingehend und in gewisser Hinsicht abschliessend behandelt worden; leider sind die Rechnungen dieses Autors vielfach zu allgemein gehalten, um einer einfachen und unmittelbaren Uebertragung auf spezielle experimentell untersuchte Fälle fähig zu sein. So kam es denn, dass

---

[1]) Thomsen hat seine Messungen in dem Werke „Thermochemische Untersuchungen“, Leipzig 1882—1886; Berthelot die seinigen im „Essai de mécanique chimique“, Paris 1879 zusammengestellt. Vergl. auch Naumann, „Thermochemie“, Braunschweig 1882 und die neuere kritische Zusammenstellung in Ostwald's „Allgemeine Chemie“. II. 1887.

[2]) A. **170.** 192 (1873).

[3]) Trans. Conn. Acad. **3.** 108 u. 343 (1874—1878).

unabhängig von Gibbs später eine grosse Anzahl Gesetze, welche sich ohne weiteres durch Spezialisirung seiner Formeln ergeben, aufs neue und unabhängig entdeckt wurden, wie die Beziehung zwischen Wärmeentwickelung und Temperaturkoeffizienten bei der Dissociation eines Gases und diejenige zwischen Wärmeentwickelung und Temperaturkoeffizienten eines galvanischen Elementes. Besonders ersteres Problem hat eine wiederholte Behandlung erfahren [1]).

Von späteren zusammenfassenden Darstellungen über die Anwendungen der Thermodynamik auf chemische Prozesse seien die Monographien von Le Chatelier [2]) und besonders von van't Hoff [3]) hervorgehoben, deren Studium zur tieferen Kenntniss der hier vorliegenden, ebenso wichtigen wie schwierigen Fragen nicht genug empfohlen werden kann; in meiner eigenen Darstellung schliesse ich mich vornehmlich an van't Hoff an. Die mathematische Deduktion hat an Durchsichtigkeit und Eleganz sehr durch die neueren Behandlungsweisen von Planck [4]) und Riecke [5]) gewonnen.

Es ist van't Hoff gelungen, die Gleichungen, welche sich aus der Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf chemische Vorgänge ergeben, auf eine sehr einfache Form zu bringen. Für ein chemisches System, welches aus einer Phase variabler Zusammensetzung (Gasgemisch oder verdünnter Lösung) und beliebig vielen Phasen konstanter Zusammensetzung besteht, gilt nach dem früheren (S. 255 und 260) die Gleichung

$$K = \frac{c_1'^{n_1'} \, c_2'^{n_2'} \ldots}{c_1^{n_1} \, c_2^{n_2} \ldots},$$

wenn $c_1, c_2 \ldots c_1', c_2' \ldots$ die Konzentrationen der Molekülgattungen $A_1, A_2 \ldots A_1', A_2' \ldots$ bedeuten und es sich um eine nach dem Schema

$$\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 + \ldots + n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows \nu_1' a_1' + \nu_2' a_2' + \ldots + n_1' A_1' + n_2' A_2' + \ldots$$

verlaufende Reaktion handelt, worin $a_1, a_2 \ldots a_1', a_2' \ldots$ mit den Molekülzahlen $\nu_1, \nu_2 \ldots \nu_1', \nu_2' \ldots$ reagirende feste Körper bedeuten. K ist bei gegebener Temperatur konstant, d. h. unabhängig von dem Massenverhältniss der reagirenden Stoffe; ihre Aenderung mit der Temperatur ist es, welche durch die von van't Hoff aufgestellte Gleichung bestimmt wird:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{RT^2};$$

hierin bedeutet q die Wärmetönung der Reaktion, gemessen bei der absoluten Temperatur T, und R die Gaskonstante (S. 22). Diese Gleichung ist von höchster Wichtigkeit und vielseitiger Anwendung, wie in den folgenden Abschnitten gezeigt werden wird, und muss derjenige, welcher tiefer in die Beziehungen zwischen Wärme und chemischer Energie

---

[1]) van der Waals, Beibl. **4.** 751 (1880); Boltzmann, Wied. A. **22.** 65 (1884) u. A.
[2]) Recherches sur les équilibres chimiques. Paris 1888.
[3]) Études de dynamique chimique. Amsterdam 1884.
[4]) Wied. A. **30.** 562; **31.** 189; **32.** 462 (1887).
[5]) O. **6.** 268, 411 (1890); **7.** 97 (1891).

eindringen will, durchaus mit ihrer Bedeutung und Handhabung vertraut sein.

Während die Gleichung von Guldberg und Waage

$$K = \frac{c_1^{n_1'} c_2^{n_2'} \ldots}{c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots}$$

den Einfluss von Konzentrationsänderungen bei konstant gehaltener Temperatur kennen lehrt, unterrichtet uns die van't Hoff'sche Gleichung

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{RT^2}$$

über den Einfluss der Temperatur auf den Gleichgewichtszustand eines Systems bei konstant gehaltenem Volumen; wir können daher passend jene als Gleichung der Reaktionsisotherme und diese entsprechend als Gleichung der Reaktionsisochore bezeichnen.

Letztere ist eine Differentialgleichung; ihr Integral ergibt sich zu

$$\ln K = -\frac{q}{RT} + B,$$

worin B eine Integrationskonstante vorstellt.

Beträgt der Werth von K bei den Temperaturen T_1 und T_2 bezw. K_1 und K_2, so ergibt sich

$$\ln K_1 = -\frac{q}{RT_1} + B$$

$$\ln K_2 = -\frac{q}{RT_2} + B$$

und durch Subtraktion

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Bei Ausführung der Integration war aber vorausgesetzt, dass q sich mit der Temperatur nicht ändert, was in Wirklichkeit nur annähernd erfüllt ist. Wenn aber die Aenderungen nur klein sind und die Temperatur T_1 und T_2 einander nicht zu fern liegen, so wird obige Gleichung durchaus brauchbar sein und einen der Temperatur $\frac{T_1 + T_2}{2}$ entsprechenden Werth von q liefern. Die zahlreichen Anwendungen der Gleichung

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

welche man in den nächstfolgenden Abschnitten findet, werden es auch denjenigen, welche mit dem zu ihrer Ableitung erforderlichen mathematischen Kalkül nicht vertraut sind, ermöglichen, zu einem Einblick in ihre Bedeutung zu gelangen.

Ableitung der Reaktionsisochore. Da der allgemeine Beweis der Gleichung

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{RT^2}$$

nicht ohne grösseren Aufwand von Rechnung sich erbringen lässt und uns hier zu weit führen würde, so muss bezüglich desselben auf die Ableitungen von van't Hoff, Planck u. A.[1]) verwiesen werden; wir wollen ihn für den speziellen Fall durchführen, dass auf der einen Seite der Reaktionsgleichung nur feste Stoffe vorkommen, während auf der andern beliebig viele feste, gasförmige oder gelöste Stoffe sich befinden mögen. Denken wir uns, um die Vorstellungen zu fixiren, die Phase von variabler Zusammensetzung in gasförmigem Zustande, und mögen c_1, $c_2 \ldots$ die Konzentration der im gasförmigen Aggregatzustande befindlichen Molekülgattungen sein, die sich mit je n_1, $n_2 \ldots$ Molekülen an der Reaktion betheiligen mögen, dann gilt für diesen Fall

$$K = c_1^{n_1} \, c_2^{n_2} \ldots$$

Bei der Dissociation des Salmiaks z. B.

$$NH_4Cl = NH_3 + HCl$$

ist $n_1 = n_2 = 1$, n_3 u. s. w. $= 0$. Wir lassen ein derartiges System nun ganz den entsprechenden Kreisprozess durchmachen, den wir S. 42 mit dem gesättigten Dampfe einer Flüssigkeit anstellten. Bei der Temperatur T lassen wir n_1 Moleküle des ersten Stoffes, n_2 Moleküle des zweiten Stoffes u. s. w. entstehen; bedeutet P den Gleichgewichtsdruck des Systems und V das Volumen, um welches das System bei der Reaktion zunimmt, so wird hierbei vom System die äussere Arbeit PV geleistet. Bei der Temperatur $T + dT$ machen wir den Prozess wieder rückgängig, wobei wir die Arbeit $(P + dP) V$ aufwenden müssen, wenn $P + dP$ den Gleichgewichtsdruck bei der Temperatur $T + dT$ vorstellt. Die in Summa von aussen geleistete Arbeit beträgt daher

$$V dP;$$

die bei der Reaktion absorbirte Wärme q' wurde gleichzeitig von der Temperatur T auf $T + dT$ gebracht; nach dem zweiten Hauptsatze (S. 7) muss

$$V dP = q' \frac{dT}{T}$$

sein.

Wenn die gasförmigen Reaktionsprodukte in den Verhältnissen zugegen sind, in welchen sie mit einander reagiren, eine Bedingung, durch welche wir einen Ueberschuss der gasförmigen Reaktionsprodukte ausschliessen und die der Einfachheit der Beweisführung willen eingeführt sei, so werden die Partialdrucke der einzelnen Gase:

$$p_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 \ldots} P, \; p_2 = \frac{n_2}{n_1 + 2_2 \ldots} P_1 \ldots,$$

und da nach der Gasgleichung (S. 22) das Volum einer g-Mol. eines Gases

$$v = \frac{RT}{p}$$

beträgt, so wird

[1]) Vergl. insbesondere van Deventer, O. 2. 92 (1888).

$$V = RT\left(\frac{n_1}{p_1} + \frac{n_2}{p_2} \cdots\right)$$

oder nach obigen Gleichungen

$$V = \frac{(n_1 + n_2 + \ldots)RT}{P}.$$

Wir erhalten somit

$$(n_1 + n_2 + \ldots)\frac{dP}{P} = \frac{q'}{RT^2}dT.$$

Nun ist aber in unserem Falle

$$K = c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots = p_1^{n_1} p_2^{n_2} \ldots \frac{1}{(RT)^{n_1 + n_2 \ldots}},$$

weil

$$c_1 = \frac{p_1}{RT}, \; c_2 = \frac{p_2}{RT} \; \ldots,$$

und wenn wir die vorstehende Gleichung logarithmiren und nach T differenziren, so wird

$$d \ln K = n_1 \frac{dp_1}{p_1} + n_2 \frac{dp_2}{p_2} \ldots - (n_1 + n_2 + \ldots)\frac{dT}{T}$$

$$d \ln K = (n_1 + n_2 + \ldots)\left(\frac{dP}{P} - \frac{dT}{T}\right).$$

Kombiniren wir diese Gleichung mit der vorher erhaltenen

$$(n_1 + n_2 + \ldots)\frac{dP}{P} = \frac{q'}{RT^2}dT,$$

so wird

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q'}{RT^2} - \frac{(n_1 + n_2 + \ldots)}{T}.$$

Lösen wir nach q' auf, so erhalten wir

$$q' = RT^2 \frac{d \ln K}{dT} + (n_1 + n_2 + \ldots)RT.$$

Nun ist aber $(n_1 + n_2 + \ldots)RT$ die bei der Reaktion geleistete äussere Arbeit; um die Wärmetönung q (Wärmeentwickelung + äussere Arbeit) zu erhalten, müssen wir jene von q' subtrahiren, und es wird so

$$q = RT^2 \frac{d \ln K}{dT},$$

womit wir zur gewünschten Endgleichung gelangt sind:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{RT^2}.$$

Im kalorischen Maasse beträgt R rund 2,00; wenn wir letztere Gleichung also

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

schreiben, so ist q in g-cal. auszudrücken.

Genau die gleichen Kreisprozesse mit dem gleichen Resultate können wir mittelst eines aus einer halbdurchlässigen Wand gefertigten Stempels an einem chemischen Systeme ausführen, in welchem feste mit in (verdünnter) Lösung befindlichen Substanzen im Gleichgewichte sich befinden. Erheblich komplizirter liegen die Verhältnisse in dem Falle, wo auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung Substanzen vorkommen, die in der gasförmigen bezw. flüssigen Phase während des Kreisprozesses ihre Konzentration ändern; allein auch hier hat sich bei Durchführung der Rechnung das gleiche Resultat ergeben.

Im Folgenden wollen wir eine Anzahl Anwendungen der Gleichung

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

machen.

Verdampfung. Für das Gleichgewicht zwischen einer einheitlichen Flüssigkeit und ihrem gesättigten Dampfe hatten wir die Beziehung

$$K = c = R\frac{p}{T},$$

d. h. jeder Temperatur entspricht eine bestimmte Konzentration des gesättigten Dampfes; bezeichnen wir die zwei (wenig verschiedenen) Temperaturen T_1 und T_2 entsprechenden Werthe des Dampfdrucks mit p_1 und p_2, so erhalten wir aus obigen Gleichungen

$$\ln\frac{p_2}{T_2} - \ln\frac{p_1}{T_1} = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Aus den Zahlen, welche Regnault für Wasser fand,

$$\begin{matrix} T_1 = 273^0 & p_1 = 4{,}54 \text{ mm} \\ T_2 = 273 + 11{,}54^0 & p_2 = 10{,}02 \text{ mm} \end{matrix} \quad \text{ergibt sich } q = 10100,$$

während die molekulare Verdampfungswärme λ bei $5{,}77^0$ zu 10854 gefunden wurde; subtrahiren wir die äussere Arbeit $2T = 558$, so folgt

$$q = 10296$$

in genügender Uebereinstimmung mit obigem Werthe.

Wir haben früher (S. 42) die Gleichung

$$\lambda = T(v - v')\frac{dp}{dT}$$

abgeleitet; wenn wir in dieser v', das Volum der Flüssigkeit gegen v, dasjenige des Dampfes, vernachlässigen, und v mittelst der Gasgleichung

$$pv = 0{,}0819\,T$$

eliminiren, so folgt

$$\lambda = 0{,}0819\,T^2\frac{d\ln p}{dT} \text{ Liter-Atmosphären}$$

oder auf Wärmemaass reduzirt

$$\lambda = 2{,}00\,T^2\frac{d\ln p}{dT} \text{ g-cal.}$$

Vergleichen wir diese Gleichung mit derjenigen, zu welcher die Anwendung der Reaktionsisochoren hinführt, nämlich

$$q = 2{,}00\,T^2 \frac{d\ln\frac{p}{T}}{dT} \text{ g-cal.}$$

so ergibt sich im Einklange mit Obigem

$$\lambda - q = 2{,}00\,T^2 \frac{d\ln T}{dT} = 2{,}00\,T \text{ g-cal.}$$

Auflösung fester Stoffe. Die Analogie zwischen den Vorgängen der Auflösung in einem beliebigen Lösungsmittel und der Verdampfung zeigt sich auch darin, dass man nach der gleichen Formel die Lösungswärme aus der Aenderung der Löslichkeit mit der Temperatur berechnen kann, mittelst welcher wir soeben aus der Aenderung der Dichte des gesättigten Dampfes mit der Temperatur die Verdampfungswärme fanden. Da jedem Stoffe bei gegebener Temperatur einem bestimmten Lösungsmittel gegenüber eine bestimmte Löslichkeit zukommt, so haben wir einfach

$$K = c,$$

wenn c die Konzentration der bei der Temperatur T gesättigten Lösung bedeutet. Besitzt c bei T_1 und T_2 die Werthe c_1 und c_2, so ergibt sich für die Lösungswärme einer g-Mol. des gelösten Stoffes q

$$\ln c_2 - \ln c_1 = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Aus der Löslichkeit der Bernsteinsäure in Wasser

$$\begin{array}{ll} c_1 = 2{,}88 & T_1 = 273^0 \\ c_2 = 4{,}22 & T_2 = 273 + 8{,}5^0 \end{array} \text{ folgt } q = 6900,$$

während die direkte Messung Berthelot's 6700 ergab[1]). Die Werthe der Löslichkeit bedeuten Gewichtsprozente. Unter g-Mol. des gelösten Stoffes versteht man natürlich diejenige Menge, welche bei gleichem Volum und gleicher Temperatur denselben (osmotischen) Druck ausübt, wie eine g-Mol. eines idealen Gases, und setzt demgemäss die Anwendbarkeit obiger Formel die Kenntniss des Molekularzustandes in dem betreffenden Lösungsmittel voraus. In dem betrachteten speziellen Falle besitzt Bernsteinsäure, die nur sehr wenig elektrolytisch dissociirt ist, normale Molekulargrösse. Umgekehrt kann man natürlich auch aus dem Vergleich der beobachteten mit der berechneten Lösungswärme einen Schluss auf die Molekulargrösse der Substanz in dem betreffenden Lösungsmittel ziehen. Die Korrektion wegen Leistung äusserer Arbeit, wie sie an der Verdampfungswärme λ (s. o.) anzubringen war, kommt bei der Lösungswärme in Wegfall, weil mit der Auflösung fester Stoffe keine in Betracht kommende äussere Arbeit verbunden ist. (Vergl. auch S. 87, wo jedoch l die Auflösungswärme unter dem osmotischen Drucke der gesättigten Lösung bedeutete, die sich von q um die äussere Arbeit, nämlich 2 T, unterscheidet.)

---

[1]) van't Hoff, Lois de l'équilibre etc. 37 (1885).

Dissociation fester Stoffe. Die Sublimationswärme eines festen Stoffes ist aus seiner Dampfspannung bei zwei Temperaturen in genau der gleichen Weise zu berechnen wie die Verdampfungswärme einer Flüssigkeit; wir wollen uns demgemäss hier nur noch mit dem Falle beschäftigen, dass die Sublimation mit gleichzeitiger Dissociation vor sich geht. Wenn der feste Stoff sich in n_1 Moleküle des Stoffes A_1, n_2 Moleküle des Stoffes $A_2 \ldots$ spaltet, und wenn die Partialdrucke der einzelnen Molekülgattungen p_1, $p_2 \ldots$ betragen, so ist wie früher

$$K = c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots = \frac{p_1^{n_1} p^{n_2} \ldots}{T^{n_1 + n_2 + \ldots}}.$$

Wenn in dem mit dem festen Körper in Berührung befindlichen Dampfraume die Zersetzungsprodukte in dem Mengenverhältnisse zugegen sind, in welchem sie bei der Reaktion entstehen, so wird

$$p_1 = P \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \ldots}, \quad p_2 = P \frac{n_2}{n_1 + n_2} \ldots,$$

indem wir mit P den Gesammtdruck (Dissociationsspannung) der Gase bezeichnen. Beträgt derselbe für die beiden Temperaturen T_1 und T_2 bezw. P_1 und P_2, so berechnet sich

$$\ln K_2 - \ln K_1 = (n_1 + n_2 + \ldots)\left(\ln \frac{P_2}{T_2} - \ln \frac{P_1}{T_1}\right) = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Bei der Dissociation des Ammoniumsulfhydrats

$$NH_5S = NH_3 + H_2S$$

ist $n_1 = 1$ und $n_2 = 1$; somit wird

$$\ln \frac{P_2}{T_2} - \ln \frac{P_1}{T_1} = \frac{q}{4}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Aus den Zahlen

$T_1 = 273 + 9{,}5$ $P_1 = 175$ mm
$T_2 = 273 + 25{,}1$ $P_2 = 501$ „ folgt $q = 21550$ g-cal.

Die thermochemischen Messungen lieferten für die molekulare Sublimationswärme des Ammoniumhydrosulfids 22800; subtrahiren wir den Betrag der äusseren Arbeit $4T = 1160$, so folgt q beob. $= 21640$ g-cal.

Des historischen Interesses willen sei darauf hingewiesen, dass durch eine der obigen vollkommen analoge Rechnung Horstmann [1]) 1869 die Sublimationswärme des Salmiaks theoretisch ermittelte und so zum ersten Male den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie auf chemische Vorgänge anwandte, dessen eminente Fruchtbarkeit gerade auf diesem Gebiete durch die Forschungen Horstmann's und seiner Nachfolger in ein deutliches Licht gerückt worden ist.

Natürlich kann die gleiche Rechnung auch für die Dissociation krystallwasserhaltiger Verbindungen durchgeführt und so die Bindungswärme des Krystallwassers aus der Aenderung der Dissociationsspannung mit der Temperatur theoretisch berechnet werden, worauf bereits Horstmann aufmerksam machte und was mit Erfolg Fro-

[1]) B. **2.** 137.

wein[1]) durchgeführt hat; die Kurve der Dissociationstension des Calciumkarbonats[2]) ferner erlaubt die Berechnung der Bildungswärme dieses Stoffes aus Kohlensäure und Calciumoxyd u. s. w.

Dissociation gasförmiger und gelöster Stoffe. Wenn eine Molekülgattung A, sei es als Gas oder in verdünnter Lösung, nach der allgemeinen Reaktionsgleichung der Dissociation zerfällt,

$$A = n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots,$$

so lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$Kc = c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots,$$

worin $c, c_1, c_2 \ldots$ die Konzentrationen von $A, A_1, A_2 \ldots$ bezeichnen; sind die Dissociationsprodukte in äquivalentem Verhältniss zugegen, und bedeutet x den Dissociationskoeffizienten, so wird, wenn ein g-Mol. das Volumen v erfüllt,

$$c = \frac{1-x}{v}, \quad c_1 = \frac{n_1 x}{v}, \quad c_2 = \frac{n_2 x}{v} \ldots,$$

und somit

$$K = \frac{n_1^{n_1} n_2^{n_2} \ldots x^{n_1+n_2+\ldots}}{(1-x) v^{n_1+n_2+\ldots-1}}.$$

Wenn das betrachtete g-Molekül bei den Temperaturen T_1 und T_2 die Volumina v_1 und v_2 erfüllt und zum Bruchtheile x_1 und x_2 dissociirt ist, so liefert unsere allgemeine Gleichung zur Berechnung der Dissociationswärme die Beziehung:

$$\ln \frac{x_2^{n_1+n_2+\ldots}}{(1-x_2) v_2^{n_1+n_2+\ldots-1}} - \ln \frac{x_1^{n_1+n_2+\ldots}}{(1-x_1) v_1^{n_1+n_2+\ldots-1}} = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Wenden wir diese Gleichung auf die Dissociation des Stickstoffdioxyds an

$$N_2O_4 = 2\,NO_2,$$

so ist $n_1 = 2$, $n_2 \ldots = 0$, und wir erhalten

$$\ln \frac{x_2^{\,2}}{(1-x_2) v_2} - \ln \frac{x_1^{\,2}}{(1-x_1) v_1} = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Die Dampfdichte bei T_1 und T_2 unter Atmosphärendruck betrage Δ_1 und Δ_2; dann wird

$$x_1 = \frac{3{,}179 - \Delta_1}{\Delta_1} \text{ und } x_2 = \frac{3{,}179 - \Delta_2}{\Delta_2},$$

worin 3,179 der Dampfdichte ohne Dissociation entspricht, wie sie sich aus der Molekulargrösse $N_2O_4 = 96$ berechnet. Das von einem g-Mol. N_2O_4 eingenommene Volum beträgt nun aber in beiden Fällen

$$v_1 = 0{,}0819\,T_1 \frac{3{,}179}{\Delta_1} \text{ und } v_2 = 0{,}0819\,T_2 \frac{3{,}179}{\Delta_2}$$

---

[1]) O. **1.** 5 (1887).
[2]) Le Chatelier, l. c. 98.

indem das g-Mol. eines idealen Gases unter Atmosphärendruck bei T das Volum 0,0819 T Liter erfüllt (S. 22) und das Volum einer g-Mol. N_2O_4 infolge theilweisen Zerfalls im Verhältniss $\frac{3,179}{\Delta}$ vergrössert wird. Indem wir beachten, dass

$$1 + x = \frac{3,179}{\Delta}$$

ist, wird schliesslich

$$\ln \frac{x_2^2}{T_2(1-x_2^2)} - \ln \frac{x_1^2}{T_1(1-x_1^2)} = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Aus den Zahlen

$$\begin{array}{lll} T_1 = 273 + 26,7^0, & \Delta_1 = 2,65, & x_1 = 0,1996 \\ T_2 = 273 + 111,3^0, & \Delta_2 = 1,65, & x_2 = 0,9267 \end{array} \quad \text{folgt } q = 12900.$$

Die Dissociation von 96 g N_2O_4 verbraucht also die sehr erhebliche Wärmemenge von 12900 g-cal., wenn sie ohne Leistung äusserer Arbeit, also etwa in der Weise vor sich geht, dass ein mit Stickstoffdioxyd gefüllter Ballon mit einem zweiten leergepumpten in Verbindung gesetzt wird; während des Druckausgleiches müsste mit der Zunahme des von der eingeschlossenen Gasmasse eingenommenen Volums ein aus der Gleichung der Dissociationsisotherme zu berechnender Bruchtheil sich in die Einzelmoleküle spalten. Ein derartiger Versuch, welcher zu einer direkten Messung von q führen würde, ist bisher noch nicht angestellt worden; aus der von Berthelot und Ogier unter Atmosphärendruck zwischen 27 und 150° gemessenen mittleren spezifischen Wärme des Stickstoffdioxyds berechnet van't Hoff die Dissociationswärme in der Weise, dass er von der zu einer derartigen Temperaturerhöhung erforderlichen Wärmemenge die zur blossen Erwärmung des Gases und zur Leistung äusserer Arbeit verbrauchte Energiemenge subtrahirt und so zu der auf die Dissociation aufgewendeten gelangt; es ergibt sich in guter Uebereinstimmung mit dem berechneten Werthe

$$q = 12500$$ [1].

Bestimmt man den Dissociationsgrad einer in Lösung befindlichen Substanz bei zwei verschiedenen Temperaturen, so kann man mittelst genau der gleichen Formel die Wärmetönung berechnen, welche ihrem Zerfalle in die Dissociationsprodukte entspricht; eine derartige Rechnung [2] wurde bisher nur für Elektrolyte durchgeführt, deren Dissociationsgrad mittelst des elektrischen Leitungsvermögens einer scharfen Messung zugänglich ist. Obwohl die hier erhaltenen Resultate im einzelnen diskutabel sind, so ist doch wenigstens qualitativ das sehr bemerkenswerthe Faktum sichergestellt worden, dass der Dissociationszustand der Elektrolyte auffallend wenig mit der Temperatur sich ändert und ihre Dissociationswärme dementsprechend auffallend klein ist, und dass ferner sowohl positive wie negative Dissociationswärmen vorkommen; im Gegensatz zur gasförmigen Dissociation, welche fast immer (jedoch

[1]) Vergl. auch Boltzmann, Wied. A. **22.** 68 (1884).
[2]) Vergl. darüber Arrhenius, O. **4.** 96 (1889).

nicht ohne Ausnahme!) mit der Temperatur zunimmt und demgemäss eine positive Dissociationswärme besitzt, findet man bei Elektrolyten häufig den Fall, dass bei dem Zerfall des elektrisch neutralen Moleküls in die Ionen Wärme entwickelt wird. In der folgenden Tabelle sind die Dissociationswärmen q einiger schwacher Säuren verzeichnet, bei denen die Dissociationskonstante K wegen des sehr genauen Anschlusses, welchen die beobachtete Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Konzentration an die theoretisch geforderte (S. 215) aufweist, einer ungewöhnlich scharfen Bestimmung zugänglich ist; die Zahlen beziehen sich auf 35°.

Elektrolyt	q
Essigsäure . . .	+ 220
Propionsäure . .	+ 50
Buttersäure . . .	— 320
Phosphorsäure . .	— 1820
Flusssäure . . .	— 2960

Bei höherer Temperatur verkleinert sich die Dissociationswärme, d. h. die spezifische Wärme der elektrisch neutralen Moleküle ist grösser als die der freien Ionen.

Die Dissociationswärmen der Elektrolyte sind nun für die Wärmeentwickelung bei den Reaktionen, welche sich in wässeriger Lösung zwischen ihnen abspielen, in gleicher Weise maassgebend, wie es die Dissociationskonstanten für die Natur des Gleichgewichtszustandes waren. Wenn man die Lösung eines schwach dissociirten Elektrolyten verdünnt und so eine weitergehende Ionenspaltung von bekanntem Betrage veranlasst, so wird die hierbei beobachtete Wärmetönung zu einer direkten Messung der Dissociationswärme führen. Wenn man eine Basis mit einer Säure neutralisirt, so ist die beobachtete Wärmetönung (Neutralisationswärme) als die Summe folgender elektrolytischer Dissociationswärmen aufzufassen. Der Dissociationsgrad der Säure SH sei α_1; derjenige der Basis BOH α_2; nach dem Vermischen der sauren und alkalischen Lösungen, die je ein Aequivalent enthalten mögen, entsteht ein Aequivalent des Salzes BS, dessen Dissociationsgrad α betragen möge, und ein Molekül Wasser im Sinne der Gleichung (S. 220).

$$SH + BOH = BS + H_2O;$$

die Neutralisationswärme setzt sich dann zusammen

1. aus der Dissociationswärme des Wassers x;
2. aus den Dissociationswärmen der Säure und Basis W_1 und W_2, die mit den Beträgen $W_1(1-\alpha_1)$ und $W_2(1-\alpha_2)$ ins Spiel treten;
3. aus der Dissociationswärme des Salzes W, die mit dem Betrag $W(1-\alpha)$ ins Spiel tritt.

Indem wir beachten, dass Säure und Basis bei der Vermischung elektrolytisch dissociirt, Wasser und nicht dissociirtes Salz umgekehrt durch Zusammentritt der Ionen gebildet werden, erhalten wir für die Neutralisationswärme q den Ausdruck

$$q = x + W(1 - \alpha) - W_1(1 - \alpha_1) - W_2(1 - \alpha_2).$$

Die Dissociationswärme des Wassers lässt sich direkt bestimmen, wenn wir bei grossen Verdünnungen und mit starken Säuren und Basen operiren, unter welchen Umständen α, α_1, a_2 je gleich 1 und somit

$$q = x$$

wird. Arrhenius berechnete so aus Thomsen's Messungen den für $21,5^0$ gültigen Werth

$$x = 13520 \text{ g-cal},$$

welcher also die bei der Reaktion

$$\overset{+}{H} + \overset{-}{OH} = H_2O$$

entwickelte Wärmemenge angibt. Da nun aber die Dissociationswärmen W, W_1, W_2 auf dem oben dargelegten Wege theoretisch gefunden werden konnten, so wird eine Berechnung der Neutralisationswärmen unter allen Umständen möglich. Andererseits beobachtete Thomsen bei der Neutralisation einer Natronlösung mit einer Lösung der untenstehenden Säuren, welche je in 3,6 Litern ein g-Molekül enthielten, folgende Wärmeentwickelungen:

Säure	q beob.	q ber.
HCl	13700	13740
HBr	13760	13750
HNO_3	13810	13680
C_2H_5COOH	13400	13450
HF	16120	16270

Die berechneten Werthe stimmen mit der Beobachtung vorzüglich überein; der exceptionell grosse Werth der Neutralisationswärme bei der Flusssäure erklärt sich einfach daraus, dass diese Säure eine grosse und zwar negative Dissociationswärme besitzt und bei der angewendeten Konzentration nur wenig dissociirt ist, so dass sie fast mit ihrem gesammten Betrage ins Spiel tritt.

Es sei noch besonders darauf aufmerksam gemacht, dass die Grösse der Neutralisationswärme zur Stärke der Säure in keiner direkten Beziehung steht. Buttersäure und Flusssäure sind beides schwache Säuren, und die erstere besitzt eine kleinere, die zweite eine viel grössere Neutralisationswärme als die drei starken Säuren HCl, HBr und HNO_3. Es rührt dies daher, dass die Dissociationswärme der Säuren keine einfache Beziehung zu ihrer Stärke erkennen lässt. Man darf also keineswegs, wie man irrthümlich oft gewollt hat, die Affinität zwischen einer Säure und Basis nach der Wärmeentwickelung bemessen, mit welcher sie sich neutralisiren (s. w. u.).

Allgemeiner Fall. Die Berechnung der Wärmetönung, welche mit der Verschiebung eines Gleichgewichtszustandes zwischen beliebig vielen gasförmigen oder gelösten Stoffen verbunden ist, wird bei Kennt-

niss dieses Gleichgewichtszustandes, wie er zwei, einander nicht zu ferne liegenden Temperaturen entspricht, nach dem Vorhergehenden in keinem Falle mehr Schwierigkeiten bieten; wir wollen aus diesem Grunde nur noch einem derartigen Beispiele einige Worte widmen, als welches wir die bereits S. 203 vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes diskutirte Zersetzung der Kohlensäure

$$2\,CO_2 = O_2 + 2\,CO$$

wählen.

Wir fanden für diesen Fall

$$K c_1^2 = c_2 c_3^2,$$

wenn die Konzentrationen der Molekülgattungen CO_2, O_2 und CO bezw. c_1, c_2 und c_3 betragen. Schliessen wir einen Ueberschuss der Zersetzungsprodukte aus und bezeichnen mit P den Gesammtdruck, mit x den Dissociationskoeffizienten, wie er P und der Temperatur T entspricht, so wird

$$c_1 = \frac{P\,\frac{2-2x}{2+2x}}{0{,}0819\,T},\quad c_2 = \frac{P\,\frac{x}{2+x}}{0{,}0819\,T},\quad c_3 = \frac{P\,\frac{2x}{2+x}}{0{,}0819\,T}$$

und somit

$$K = \frac{P}{0{,}0819\,T}\cdot\frac{x^3}{(2+x)(1-x)^2}.$$

Beträgt bei zwei Temperaturen T_1 und T_2 der Dissociationsgrad bei den Druckwerthen P_1 und P_2 bezw. x_1 und x_2, so erhalten wir

$$\ln\frac{P_2 x_2^3}{T_2(2+x_2)(1-x_2)^2} - \ln\frac{P_1 x_1^3}{T_1(2+x_1)(1-x_1)} = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right).$$

Aus der bei niederen Temperaturen direkt gemessenen und für höhere Temperaturen aus dem Unterschiede der spezifischen Wärmen berechenbaren Verbrennungswärme des Kohlenoxyds hat Le Chatelier die S. 204 verzeichneten Dissociationswerthe ermittelt, die mit den beobachteten in guter Uebereinstimmung sind. q bezieht sich auch in vorstehender Formel wie in allen andern Fällen natürlich auf die Mitteltemperatur zwischen T_1 und T_2.

Mit zunehmender Temperatur nimmt q ab und aller Wahrscheinlichkeit nach wird diese Grösse bei einer für den Versuch allerdings zu hoch liegenden Temperatur (ca. 5000°) Null, um hierauf negative Werthe anzunehmen; einem negativen Werthe von q entspricht aber eine Abnahme des Dissociationskoeffizienten mit der Temperatur, und es ergibt sich so das unerwartete Resultat, dass bei sehr hohen Wärmegraden die Dissociation der Kohlensäure wieder zurückgehen muss. Freilich ist dies Resultat, welches mittelst einer Extrapolation der bei niederen Temperaturen ermittelten spezifischen Wärmen der reagirenden Gase auf sehr hohe gewonnen ist, nicht über jeden Zweifel erhaben. Allein es liegt kein Grund vor, ein Zurückgehen auch der gasförmigen Dissociation mit der Temperatur, welches bei der elektrolytischen sicher konstatirt wurde, für unmöglich zu erklären; vielmehr ist von Troost und Hautefeuille bei der Dissociation des

Chlorsiliciums und von Ditte bei der des Selenwasserstoffs ein Dissociationsmaximum beobachtet worden.

Die kondensirten Systeme. Da bei diesen Systemen, welche die Eigenthümlichkeit besitzen, dass die in ihnen sich abspielenden Reaktionen mit nur geringer Volumänderung verbunden sind, stets n Molekülgattungen in n + 1 Phasen reagiren und dementsprechend zu einem gegebenen Drucke nur eine Temperatur gehört, bei welcher sämmtliche Phasen koexistent sind, so handelt es sich hier nur um die Abhängigkeit der Gleichgewichtstemperatur oder sogen. „Umwandlungstemperatur“ vom äusseren Druck. Diese wird aber, wie wir bereits S. 244 sahen und wie sich leicht allgemein zeigen lässt, in der entsprechenden Weise wie der Schmelzpunkt vom äusseren Drucke beeinflusst.

Einfluss der Temperatur und des Druckes auf den chemischen Gleichgewichtszustand. Wir haben bisher unsere thermochemische Fundamentalformel

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

vorwiegend dazu benutzt, um aus der Verschiebung eines chemischen Gleichgewichtszustandes die Wärmetönung zu berechnen, welche mit der Reaktion verbunden ist, bezüglich deren wir den Gleichgewichtszustand untersuchen. Umgekehrt können wir aber natürlich auch aus der Wärmetönung auf den Einfluss der Temperatur schliessen und gelangen so zu dem Satze:

Erwärmen wir ein chemisches System bei konstant erhaltenem Volumen, so findet eine Verschiebung des Gleichgewichtszustandes nach derjenigen Seite hin statt, nach welcher die Reaktion unter Wärmeabsorption verläuft.

Dieses Gesetz, welches van't Hoff als „principe de l'équilibre mobile“ bezeichnet, ist von der allergrössten Wichtigkeit; es lehrt z. B., dass der Druck eines Gases, die Dampfspannung, der Dissociationsgrad etc. mit der Temperatur zunehmen muss, weil mit der Ausdehnung eines Gases, der Verdampfung, dem Zerfall komplexer Moleküle in einfachere (wenigstens in der Regel) etc. eine Wärmeabsorption verbunden ist. Der Umsatz von Essigsäure und Alkohol zu Wasser und Ester ist von keiner merklichen Wärmeentwickelung begleitet; demgemäss ist der Gleichgewichtszustand zwischen diesen Stoffen von der Temperatur unabhängig (S. 206) u. s. w.

Mit obigem Satze ist vollkommen in Parallele zu stellen ein zweiter, welcher über den Einfluss des Druckes auf einen chemischen Gleichgewichtszustand Aufschluss gibt und in ganz entsprechender Weise thermodynamisch bewiesen werden kann:

Komprimiren wir ein chemisches System bei konstant erhaltener Temperatur, so findet eine Verschiebung des Gleichgewichtszustandes nach derjenigen Seite hin statt, nach welcher die Reaktion mit einer Volumverminderung verknüpft ist.

Für gasförmige Systeme lässt sich dieser Satz leicht aus dem Ge-

setze der Massenwirkung ableiten (vergl. S. 197); doch gilt er allgemein. Die Löslichkeit eines Salzes in Wasser wird z. B. durch Druck zunehmen, wenn sie mit einer Kontraktion von Lösung + Salz verbunden ist, und umgekehrt abnehmen, wenn das Ausfallen von Salz eine Volumverminderung des Systems hervorbringt [1]) u. s. w.

Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Alle messenden Versuche haben gelehrt, dass die Geschwindigkeit, mit welcher ein chemisches System seinem Gleichgewichtszustande zustrebt, mit wachsender Temperatur ausserordentlich ansteigt; es scheint dies eine allgemeine Erscheinung zu sein, deren Wichtigkeit für den Verlauf der chemischen Umsetzung und deren Bedeutung für die Existenz der sogen. „stürmischen Reaktionen“ (Verpuffungen, Explosionen) alsbald besprochen werden wird.

Als ein Beispiel hierfür seien einige für die Geschwindigkeit, mit welcher unter sonst gleichbleibenden Umständen Rohrzucker bei den daneben stehenden Temperaturen t invertirt wird (S. 274), erhaltene Zahlen angeführt [2]):

t	Inversions-koeffizient
25°	9,67
40	73,4
45	139
50	268
55	491

Eine Temperaturerhöhung von nur etwa 30° genügt bereits, um die Reaktionsgeschwindigkeit auf das Fünfzigfache zu vergrössern, und ähnlich rapide ist ihr Anwachsen in den andern bisher untersuchten Fällen.

Gewisse theoretische Schlussfolgerungen lassen sich aus der viel diskutirten Formel, die schon so viele treffliche Dienste leistete,

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

auch auf die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur ziehen. Wenn wir uns nämlich der Bedeutung erinnern, welche K im Sinne der Theorie von Guldberg und Waage besitzt (S. 196) und wonach diese Grösse gleich dem Verhältniss der Geschwindigkeiten der beiden entgegengesetzten Reaktionen ist, deren Differenz die totale Reaktionsgeschwindigkeit bedingt,

$$K = \frac{k'}{k},$$

so gelangen wir zunächst zu dem Resultate, dass in dem Falle, wo $q = o$, K also von der Temperatur unabhängig ist, k und k′ die gleiche

[1]) F. Braun, Wied. A. **30.** 250 (1887); O. **1.** 259 (1887).
[2]) Spohr, O. **2.** 195 (1888).

Temperaturfunktion darstellen. Es wächst also z. B. die Geschwindigkeit, mit welcher Alkohol und Essigsäure zusammentreten, um Ester und Wasser zu bilden, in genau der gleichen Weise wie die Geschwindigkeit, mit welcher Ester und Wasser zusammentreten, um Alkohol und Essigsäure zu bilden.

Die Gleichung

$$\frac{d \ln \frac{k'}{k}}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

können wir in die beiden allgemeineren

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2} + B$$

$$\frac{d \ln k'}{dT} = \frac{A'}{T^2} + B$$

auflösen, worin $A - A' = \frac{q}{2}$ ist und B eine beliebige Temperaturfunktion sein kann. van't Hoff[1]) findet aber, dass in vielen Eällen

$$B = 0$$

ist, indem häufig die Reaktionsgeschwindigkeit k sich nach der Gleichung

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2}$$

oder integrirt

$$\ln k = -\frac{A}{T} + C,$$

worin C eine Konstante (keine Temperaturfunktion) bedeutet, bei passender Wahl der Werthe von A und C mit vorzüglichem Anschluss an die Beobachtungen berechnen lässt. Der Ausdruck ähnelt den Interpolationsformeln, deren man sich zur Darstellung der Dampfspannungskurve bedient, wie überhaupt das riesige Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit an die Zunahme der Dampftension mit der Temperatur erinnert.

Vom Standpunkte der Molekulartheorie kann man allerdings sich leicht davon Rechenschaft geben, dass in homogenen, gasförmigen oder flüssigen, Systemen die Stoffe in um so schnellere Wechselwirkung treten, je höher die Temperatur steigt, weil mit der Temperatur die Lebhaftigkeit der Wärmebewegung und somit auch die Zahl der Zusammenstösse der reagirenden Substanzen zunimmt; allein wenn man bedenkt, dass die Geschwindigkeit der Molekularbewegung in Gasen und aller Wahrscheinlichkeit nach auch in Flüssigkeiten der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional, also bei Zimmertemperatur nur um etwa $^1/_6$ % pro Grad ansteigt, und dass man die Zahl der Zusammenstösse proportional der Geschwindigkeit der Moleküle annehmen muss, so wird man unmöglich die wirklich beobachtete Vergrösserung der Reaktionsgeschwindigkeit, die häufig gegen 10 bis

[1]) Études S. 114.

12% pro Grad beträgt, ausschliesslich auf Rechnung der vermehrten Wärmebewegung setzen wollen; woraus sie nun aber zu erklären ist, darüber sind bisher nur Vermuthungen geäussert worden[1]).

Explosionen und Entflammungen. Die Grösse des Temperatureinflusses auf die Geschwindigkeit des chemischen Umsatzes gibt uns zunächst die Regel an die Hand, dass man bei messender Verfolgung eines Reaktionsverlaufes dafür sorgen muss, das System auf einer konstanten und genau bestimmbaren Temperatur zu erhalten, was man am einfachsten dadurch erreicht, dass man das System in einen Thermostaten bringt.

Häufig ist es aber wegen der mit dem chemischen Umsatze verbundenen Wärmetönung überhaupt nicht möglich, eine Erwärmung oder Abkühlung zu vermeiden, wenn nämlich der Umsatz mit zu grosser Geschwindigkeit vor sich geht, als dass ein Temperaturausgleich mit der Umgebung erfolgen kann; die messende Verfolgung eines solchen Vorganges bietet also sehr erhebliche Schwierigkeiten.

Betrachten wir zunächst den Fall, dass die Reaktion in dem Sinne verläuft, welcher mit einer Entwickelung von Wärme verbunden ist; infolge des Fortschrittes der Reaktion erfolgt eine Temperaturerhöhung, welche ihre Geschwindigkeit vergrössert. Diese vermehrte Geschwindigkeit hat aber wiederum einen schnelleren Umsatz und demgemäss eine vermehrte Wärmeentwickelung zur Folge, welche ihrerseits wiederum auf den Umsatz fördernd zurückwirkt; man erkennt so, wie es unter geeigneten Umständen zu einem ausserordentlich beschleunigten Reaktionsverlaufe kommen kann. Hieraus erklären sich die stürmischen Reaktionen; man wird stets finden, dass diese mit einer Wärmeentwickelung verknüpft sind.

Bei vielen Systemen ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr geringe oder überhaupt von keinem wahrnehmbaren Betrage; in diesem Falle vermag das soeben beschriebene Phänomen der gegenseitigen Beschleunigung von Reaktionsgeschwindigkeit und Wärmeentwickelung nicht zur Geltung zu gelangen, weil die minimale entwickelte Wärme zur Umgebung abgeleitet wird, bevor eine merkliche Temperaturerhöhung erfolgt ist. Dies ist z. B. der Fall beim Knallgase; eine gegenseitige Einwirkung und eine dementsprechende Wärmeentwickelung findet sicherlich zwischen Sauerstoff und Wasserstoff unter allen Umständen statt; aber weil jene bei gewöhnlicher Temperatur mit der allergrössten Langsamkeit vor sich geht, kann diese keinen wahrnehmbaren Betrag erreichen, und demgemäss bleibt auch die Erhöhung der Temperatur des Knallgasgemisches über die der Umgebung unmessbar klein. Anders wird es bei 500 bis 600°; hier besitzt die Reaktionsgeschwindigkeit bereits eine genügende Grösse, um zu einer lebhaften Wärmeentwickelung zu führen, welche die Vereinigung der beiden Gase so ausserordentlich beschleunigt; hier erfolgt also eine Entflammung oder Verpuffung des Systems.

Es ist nun aber keineswegs nöthig, das ganze System auf eine Temperatur zu bringen, bei welcher die Reaktionsgeschwindigkeit von hinreichendem Betrage ist, sondern es genügt zur Entzündung bereits

---

[1]) Vergl. Arrhenius. O. **4.** 232 (1889).

eine lokale Erwärmung von gewisser Grösse, wie sie etwa durch einen elektrischen Funken erzeugt wird. Betrachten wir der Einfachheit willen wieder ein homogenes System, etwa ein Knallgasgemisch, so wird in jedem Falle in dem Punkte, welcher auf eine höhere Temperatur gebracht ist, die Einwirkung der beiden Gase schneller vor sich gehen und demgemäss die Temperatur des Punktes steigen. Es kann nun aber zweierlei passiren; entweder wird die entwickelte Wärme aus der Umgebung des Punktes rascher durch Strahlung und Leitung entfernt als neue erzeugt und dann findet nach kurzer Zeit ein Sinken der Temperatur statt, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit alsbald wieder auf eine minimale Grösse fällt; oder aber die Wärmeentwickelung in dem betrachteten Punkte ist gross genug, um auch die Umgebung bis zu einer Temperatur heftiger Einwirkung zu erhitzen; dann wird sich mit der hohen Temperatur die rapide Einwirkung der Gase im ganzen Systeme verbreiten und es findet eine Entflammung statt, die zu einer fast vollständigen Verbindung der reaktionsfähigen Gase des Systems führt. Die Temperatur, bis zu welcher ein Punkt des Systems erhitzt werden muss, um die Verpuffung einzuleiten, nennt man die „Entzündungstemperatur"; ihr Werth ist, wie aus dem Vorangegangenen ersichtlich, durch eine grosse Anzahl Faktoren bedingt, wie Reaktionswärme, thermische Leitfähigkeit und Diffusionsvermögen der Gase, Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur, und ausserdem wird sie sich mit der Temperatur der Umgebung und dem Drucke des Systems ändern. Die Entzündungstemperatur ist somit ziemlich sekundärer Natur; keineswegs aber darf man sie, wie aus Obigem klar ersichtlich, als die Temperatur ansprechen, wo die gegenseitige Einwirkung der Gase erst beginnt; dies wäre etwa ebenso berechtigt, wie wenn man die Siedetemperatur als den Punkt ansprechen wollte, wo die Verdampfung ihren Anfang nimmt. Die ganz entsprechenden Betrachtungen sind auch auf Explosionsvorgänge in heterogenen Systemen, wie die Entzündung des Schiesspulvers u. dergl., zu übertragen.

Ganz anders liegen die Verhältnisse in dem Falle, in welchem mit dem Fortschreiten der Reaktion eine Absorption von Wärme, also eine Abkühlung verbunden ist; hier sinkt die Temperatur während des Reaktionsverlaufes und der chemische Umsatz verlangsamt sich um so stärker, je schneller er vor sich geht. Das Phänomen der vom chemischen Umsatze selber erzeugten Verlangsamung beobachtet man u. A. bei der Verdampfung, mit welchem Vorgange eine starke Absorption von Wärme verbunden ist; infolge der hierdurch erzeugten Abkühlung sinkt dann der Dampfdruck rapide. Der Umstand, dass Schiesspulver ein explosiver Körper ist, feste Kohlensäure aber z. B. nicht, trotzdem beide der entsprechenden Reaktion, nämlich Verwandlung in gasförmige Produkte, fähig sind, erklärt sich eben daraus, dass die einmal eingeleitete Reaktion im ersten Fall infolge der heftigen Wärmeentwickelung sich schnell fortpflanzt, im zweiten hingegen sich selber durch Abkühlung alsbald fast zum völligen Stillstande bringt.

Reaktionsfähigkeit der Gase. Die im vorstehenden Abschnitt angedeuteten Betrachtungen wollen wir für gasförmige Systeme in einigen Punkten weiter durchführen. Es ist sehr auffallend, dass viele Gase, die mit einander unter sehr heftiger Wärmeentwickelung Verbindungen

zu liefern im Stande sind, wie Sauerstoff und Wasserstoff, Kohlenoxyd und Chlor, bei gewöhnlicher Temperatur so ausserordentlich träge dem Gleichgewichtszustande, welcher in einer fast völligen Vereinigung besteht, sich nähern, dass man sie für chemisch indifferent ansehen darf. Es kann aber, wie wiederholt betont, keinem Zweifel unterworfen sein, dass auch bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung stattfindet, dass aber die Reaktionsgeschwindigkeit hier eine eminent geringe ist und dass der im Verlaufe von Jahren erfolgende Umsatz einen viel kleineren Betrag ausmacht, als er ihn einige Hunderte von Graden höher in Bruchtheilen einer Sekunde erreicht; wir haben hierin eben weiter nichts als ein neues Beispiel für den enormen Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu erblicken.

Die messende Verfolgung des Reaktionsverlaufes in einem gasförmigen Systeme ist bisher leider erst in wenigen Fällen gelungen (S. 288); die Bestimmungen der Entzündungstemperatur und die Untersuchungen über die Abhängigkeit von fremden Beimischungen auf die Explosionsfähigkeit von Gasgemischen haben, wie oben auseinandergesetzt, so interessant und wichtig sie in vieler Hinsicht auch sind und so überraschende Thatsachen sie auch zu Tage förderten, doch allzu komplizirte Erscheinungen zum Gegenstande, als dass sie einer einfachen theoretischen Deutung zugänglich wären; das Gleiche gilt von den zahlreichen Versuchen [1]), welche angestellt wurden über die Vertheilung des Sauerstoffs zwischen Wasserstoff und Kohlenoxyd oder zwischen Wasserstoff und Chlor, wenn letztere Gase im Ueberschuss zugegen sind und das Gasgemisch zur Verpuffung gebracht wird.

Die ausserordentliche Langsamkeit mancher Reaktionen macht die direkte Bestimmung des Gleichgewichtszustandes, welcher dem Systeme bei gewöhnlicher Temperatur zukommt, zu einer Unmöglichkeit. Wasserstoff und Sauerstoff einerseits und Wasserdampf andererseits, Wasserstoff und Joddampf einerseits und Jodwasserstoff andererseits sind z. B. der gegenseitigen Umwandlung fähige Systeme, aber in welchem Sinne und bis zu welchem Grade diese vor sich geht, entzieht sich der direkten Messung bei niederen Temperaturen, weil es an Zeit mangelt, um den Eintritt des Gleichgewichtszustandes abzuwarten. Wir können aber auf Umwegen zum Ziele gelangen, indem wir den Gleichgewichtszustand bei höherer Temperatur, wo er sich hinreichend schnell einstellt, direkt bestimmen und ihn dann für niedere Temperaturen mittelst der Gleichung der Reaktionsisochore (S. 308) aus der Wärmetönung der Reaktion berechnen. So können wir daraus, dass bei hoher Temperatur Wasserstoff und Sauerstoff sich fast absolut vollständig zu Wasserdampf vereinigen und dass dieser Vorgang unter bedeutender Wärmeentwickelung vor sich geht, mit Sicherheit schliessen, dass bei niederer Temperatur die Vereinigung eine noch vollständigere sein, dass also ein im Gleichgewichtszustande befindliches Gemisch dieser beiden Gase nur äusserst minimale Spuren in Freiheit befindlichen Knallgases enthalten wird (vorausgesetzt dass der Druck, unter welchem es sich befindet, nicht allzu minimal ist) und dass ferner nach dem Massenwirkungsgesetze diese Spuren um so gering-

---

[1]) Vergl. z. B. Bunsen, A. **85.** 137 (1853); Horstmann, A. **190.** 228 (1878); Bötsch, A. **210.** 207; Schlegel, A. **226.** 133 (1884); Hautefeuille, und Margottet, A. ch. [6] **20.** 416 (1890) u. A.

fügiger werden, je grösser der Ueberschuss von einem der beiden unverbundenen Gase ist. In Betreff des Gleichgewichtszustandes von Jod und Wasserstoff ist zu bemerken, dass Jodwasserstoff, welcher bei 440° zu 28%, bei 270° zu 18,4% (S. 198) in seine Komponenten zerfallen ist, hiernach zwischen diesen beiden Temperaturgrenzen eine positive Bildungswärme besitzen müsste (S. 319); bei niederen Temperaturen aber geht die Bildung dieser Verbindung unter, wenn auch nur geringer, Wärmeabsorption vor sich, indem z. B. bei 180° die Bildungswärme aus Joddampf und Wasserstoff — 440 g-cal. beträgt. Man muss hieraus schliessen, dass bei niederer Temperatur die Zersetzung wieder, wenn auch nicht sehr bedeutend, zunimmt.

Man kann von der Erscheinung, dass durch Abkühlung die gegenseitige Einwirkung von Gasen zu einem fast völligen Stillstand gebracht werden kann, Gebrauch machen, um zu einem Einblick in den Gleichgewichtszustand bei hoher Temperatur zu gelangen; dies Mittel hat zuerst Deville (1863) bei Konstruktion seiner kalt-warmen Röhre in Anwendung gebracht, mittelst welchen Apparats er den Zerfall des Kohlenoxyds, der schwefligen Säure und des Chlorwasserstoffs nachzuweisen vermochte; indem diese Gase durch ein weissglühendes Porzellanrohr geleitet wurden, in dessen Axe sich ein von kaltem Wasser durchströmtes Silberrohr befand, wurden die durch die hohe Temperatur erzeugten Dissociationsprodukte, sobald sie von der Wand nach dem Innern der Röhre diffundirten, plötzlich durch das Silberrohr abgekühlt und so wenigstens theilweise ihr Zusammentritt zur ursprünglichen Verbindung verhindert.

In gleicher Weise ist die dissociirende Wirkung starker elektrischer Funken aufzufassen; ein Theil des Gases wird auf eine sehr hohe Temperatur und dadurch zu einem mehr oder weniger weitgehenden Zerfall gebracht; die Abkühlung geht zu schnell vor sich, als dass eine völlige Wiedervereinigung der durch Diffusion alsbald theilweise von einander getrennten Zersetzungsprodukte erfolgen könnte. Man kann daher, wie A. W. Hofmann[1]) fand, die Dissociation der Kohlensäure und des Wasserdampfes sehr einfach in der Weise demonstriren, dass man die Gase durch ein Glasrohr leitet, in welchem eine von einem kräftigen Induktionsapparate erzeugte und durch Einschalten von Leydener Flaschen verstärkte Funkenstrecke sich befindet. Natürlich kann der Zerfall nicht eine gewisse Grenze übersteigen, weil andernfalls explosive Wiedervereinigung der durch den Zerfall gebildeten Gase eintritt; so beobachteten Hofmann und Buff (1860), dass unter passend gewählten Verhältnissen ein in einem Eudiometer abgeschlossenes Kohlensäurevolum durch einen konstant erhaltenen Funkenstrom alternirend theilweise in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerlegt und wieder zur schwachen Verpuffung gebracht werden kann. Die Zerlegung geht hier eben nur so weit vor sich, bis das Gasgemisch explosionsfähig wird und unter Entzündung Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte eintritt, worauf das alte Spiel von neuem beginnt.

Sehr auffallend ist ferner die Erscheinung, dass für die Entzündungsfähigkeit gewisser explosiver Gasgemische die Gegenwart wenn auch nur geringfügiger Spuren von Wasserdampf eine entscheidende

[1]) Sitzungsber. der Berl. Akad. 1889. S. 183.

Bedeutung besitzt; so kann, wie Dixon[1]) entdeckte, ein vollkommen trockenes Gemisch von Kohlenoxyd und Sauerstoff durch den elektrischen Funken überhaupt nicht oder nur sehr schwierig zur Verpuffung gebracht werden und erst durch den Zusatz wenn auch äusserst minimaler Mengen Wasserdampf wird es explosibel. Messende Versuche über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion liessen einen ganz enormen Einfluss der Menge des Wasserdampfes erkennen, welcher zugegen ist; als nämlich das Kohlenoxydknallgas mit P_2O_5, H_2SO_4, getrocknet und mit Wasserdampf vom Sättigungsdrucke, wie er den Temperaturen 10^0, 35^0, 60^0 entspricht, versetzt war, betrug die Geschwindigkeit der Explosion in diesen 5 Fällen 36, 119, 175, 244, 317 m pro Sekunde.

Als anstatt des Wasserdampfes fremde Gase dem Kohlenoxydknallgase beigemischt wurden, trat in allen Fällen, wo jene Wasserstoff enthielten (H_2S, C_2H_4, H_2CO_2, NH_3, C_5H_{12}, HCl), beim Durchschlagen des Funkens Explosion ein, nicht aber in den übrigen (SO_2, CS_2, CO_2, N_2O, C_2N_2, CCl_4).

Nach der Auffassung von Dixon, sowie von L. Meyer[2]) beruht die für die Verbrennung des Kohlenoxydknallgases förderliche Wirkung des Wasserdampfes darauf, dass die Reduktion des Wasserdampfes durch Kohlenoxyd und die Verbrennung des Wasserstoffknallgases bei sehr viel niederer Temperatur mit zur Verpuffung hinreichender Geschwindigkeit vor sich geht, als die Entzündung des Kohlenoxydknallgases; der Wasserdampf wirkt also als Sauerstoffüberträger im Sinne der beiden Gleichungen

$$(1)\quad CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

$$(2)\quad 2H_2 + O_2 = 2H_2O,$$

welche auf Umwegen zu dem Resultate

$$(3)\quad 2CO + O_2 = 2CO_2$$

führt; nur bedarf es eben bei (3) einer viel grösseren Temperatursteigerung als bei (1) und (2), um einen für Eintritt einer Explosion hinreichend beschleunigten Reaktionsverlauf zu erzielen.

Auf die zahlreichen höchst interessanten Versuche über die Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Gasexplosion und über die mit letzterer verbundene Temperatursteigerung kann hier leider nicht eingegangen werden.

Das Prinzip der maximalen Arbeit, eine irrthümliche Deutung der Wärmetönungen. Im Vorangegangenen sind die wichtigsten Gesetze besprochen worden, welche sich aus der Anwendung der Energielehre auf den chemischen Umsatz ergeben; in dem Gesetze von der Konstanz der Wärmesummen (Ausdruck des ersten Hauptsatzes) und in der Gleichung der Reaktionsisochore (Ausdruck des zweiten Hauptsatzes) haben wir Ergebnisse der Forschung zu erblicken, die einerseits auf dem sichersten theoretischen Fundamente ruhen, welches je zum Aufbau eines naturwissenschaftlichen Lehrgebäudes diente, und andererseits an der Erfahrung allseitige Stütze fanden, so dass sie als

[1]) Trans. Roy. Soc. **175.** 617 (1884); Soc. **49.** 94 u. 384 (1886).
[2]) B. **19.** 1099 (1884).

ein von allen Seiten gesicherter Besitz der Wissenschaft anzusehen sind. Es kann kein Zweifel darüber herrschen, dass jede künftige Verwandtschaftslehre neben dem Gesetze der Massenwirkung (Reaktionsisotherme) jene Folgerungen der Energielehre als die leitenden Prinzipien wird anerkennen müssen.

In der That hat die mangelhafte Berücksichtigung dieser Prinzipien, wie die Geschichte der theoretischen Chemie in den letzten beiden Dezennien lehrt, zu einem verhängnissvollen Irrthume geführt, dessen Folgen in den Arbeiten einer in blindem Autoritätsglauben befangenen französischen Schule bis auf den heutigen Tag überall zu finden sind. Dieser Irrthum verdankt seine Entstehung einer Auffassung, welche in mannigfacher Weise und in den verschiedensten Gebieten anzutreffen ist und deren Bekämpfung wiederholt die grösste Mühe bereitet hat, der Auffassung nämlich, dass die Wärmetönung (Wärmeentwickelung vermehrt um die äussere Arbeit), mit welcher eine in der Natur vor sich gehende Veränderung sich vollzieht, als das Maass der Kraft angesehen wird, welche das betreffende System in den neuen Zustand hineintreibt. Im Sinne dieser Anschauung würde man als das Maass der gegenseitigen Affinität, welche zwischen reagirenden Stoffen besteht, die Wärmetönung anzusehen haben, welche mit der Reaktion verbunden ist, und man würde schliessen müssen, „dass jede chemische Umsetzung zur Entstehung derjenigen Stoffe Veranlassung gibt, welche die grösste Wärmemenge entwickeln."

Dieser Satz wurde 1867 von dem genialen Experimentator Berthelot ausgesprochen und von ihm späterhin [1]) nicht nur zum leitenden Prinzip der Thermochemie, sondern der gesammten chemischen Mechanik erhoben; der Satz fand längere Zeit auch im Auslande die gleiche unbedingte Anerkennung, deren er sich noch heute bei der durch eine fast unglaubliche Unkenntniss ausländischer Literatur ausgezeichneten Schule Berthelot's erfreut, bis von den verschiedensten Seiten (Horstmann, Rathke, Helmholtz, Boltzmann u. A.) vom theoretischen wie experimentellen Standpunkte aus seine Unhaltbarkeit erwiesen wurde.

Da die Nachwehen, welche die Geburt dieses Schmerzenskindes der theoretischen Chemie im Gefolge hatte, auch in Deutschland bis auf den heutigen Tag nicht überwunden sind, so wollen auch wir den von Berthelot als „troisième principe" oder „principe du travail maximum" bezeichneten Satz einer kurzen Kritik unterwerfen, um hieran anknüpfend die Beziehungen zwischen Affinität und Wärmetönung zu besprechen, zu welchen die moderne Energielehre mit unabweislicher Konsequenz hinführt.

Um zunächst die theoretischen Folgerungen des Berthelot'schen Satzes zu entwickeln, beachten wir, dass nach dem Seite 8 mitgetheilten Prinzipe jeder ohne Zuführung fremder Energie sich abspielende Vorgang, also auch jede von selbst verlaufende chemische Reaktion, nur in dem Sinne vor sich gehen kann, in welchem äussere Arbeit zu gewinnen ist; wenn also die Wärmetönung q in jedem Falle für den Sinn der Reaktion ausschlaggebend wäre, so müsste sie auch das Maass der maximalen Arbeit A repräsentiren, welche beim (isotherm und in um-

---

[1]) Essai de mécanique chimique. Paris 1878.

kehrbarer Weise) vollzogenen Umsatze gewonnen werden könnte, d. h. es müsste

$$A = q$$

sein.

Denken wir uns nun wieder ein beliebiges chemisches System einem gleichen Kreisprozess unterworfen, wie wir ihn bereits wiederholt (S. 8, 42, 309) durchgeführt dachten, und welcher darin besteht, dass wir einen Vorgang bei der Temperatur T isotherm und reversibel vor sich gehen lassen, hierauf bei konstantem Volumen auf T + dT erwärmen und ihn bei dieser Temperatur wieder in gleicher Weise rückgängig machen, um schliesslich durch Abkühlen auf T den ursprünglichen Zustand wieder herzustellen. Wenn wir, um die maximale äussere Arbeit, die bei der Reaktion gewonnen werden kann, auch wirklich zu gewinnen, den chemischen Umsatz und die Rückbildung der umgesetzten Stoffe in umkehrbarer Weise vollzögen, so würde bei der Temperatur T diejenige äussere Arbeit, welche der Wärmetönung äquivalent ist, nämlich q, vom Systeme geleistet und bei der Temperatur T + dT die äussere Arbeit q + dq von aussen her aufgewendet werden; da nach der Voraussetzung eine vollständige Verwandlung der durch den chemischen Prozess entwickelten Wärme stattgefunden hätte, so wäre Wärme weder bei der Temperatur T noch bei T + dT vom System aufgenommen oder entwickelt worden.

Nun ist aber die bei einem umkehrbaren Kreisprozesse vom Systeme geleistete Arbeit gleich der mit $\frac{dT}{T}$ multiplizirten Wärmemenge, die durch den Kreisprozess von der Temperatur T + dT auf T gebracht wurde; da erstere gleich dq, letztere aber gleich Null wäre, so würde folgen

$$\frac{dq}{dT} = o$$

und wir gelangen zu der nothwendigen (nicht hinreichenden) Bedingung für die Gültigkeit des Satzes von Berthelot, dass die Wärmetönung von der Temperatur unabhängig sein müsste.

Dieser Satz wird nun aber von der Erfahrung in keiner Weise bestätigt; vielmehr variirt die Wärmeentwickelung in allen den Fällen, wo Flüssigkeiten und Gase in Reaktion treten, wegen des nicht unbeträchtlichen Unterschiedes zwischen der spezifischen Wärme der reagirenden und der entstehenden Substanzen sehr merklich mit der Temperatur (S. 304) und haben wir dementsprechend zu schliessen, dass die Wärmetönung, die mit einem chemischen Umsatze verknüpft ist, keineswegs der maximalen äusseren Arbeit entspricht, die bei einem isothermen Verlaufe der Reaktion gewonnen werden kann. Anders liegt die Sache freilich bei dem Zusammentritt fester Stoffe zu einem ebenfalls im festen Aggregatzustande befindlichen neuen Komplexe; hier fanden wir in der That die Wärmetönung von der Temperatur so gut wie unabhängig, und es wäre hier, wenn auch keineswegs nothwendig, so doch wenigstens nicht von vornherein ausgeschlossen, dass die unter gewöhnlichen Umständen in Wärme umgesetzte Energie bei geeigneter Ausnutzung des Reaktionsvorganges vollständig in Gestalt von mechanischer Energie gewonnen werden könnte.

Wir können das obige Resultat auch in folgende, nach mancher Hinsicht vielleicht anschaulichere Form kleiden. Wenn die Kräfte, welche zwischen den Atomen im Molekül und zwischen verschiedenartigen Molekülen wirksam sind, mit der Temperatur sich nicht ändern, wie es bei der Newton'schen Gravitation und der elektrostatischen oder elektrodynamischen Wechselwirkung der Fall ist, und wenn ferner bei einer chemischen Umsetzung der Vorrath potentieller Energie, welchen die Existenz jener Kräfte bedingt, diejenige Abnahme erfährt, welche wir als Wärmeentwickelung thermochemisch bestimmen, so würde in der That letztere der maximalen Arbeit äquivalent sein, die bei der chemischen Umsetzung gewonnen werden kann, und die Erfüllung dieser Voraussetzungen würde in der That die unbedingte Gültigkeit von Berthelot's Prinzip zur Folge haben.

Von diesen beiden Bedingungen aber ist die zweite sicherlich nicht erfüllt; da aller Wahrscheinlichkeit nach die Atome ziemlich komplizirte Gebilde sind und sicherlich die Atome im Molekül eine nicht unerhebliche Menge kinetischer Energie besitzen, so kann keinesfalls die bei einem chemischen Prozess entwickelte Wärmemenge einfach der Arbeit, welche die Molekularkräfte leisten, entsprechen, wie etwa beim Fallen eines Steines zur Erde die Abnahme der potentiellen Energie des Systems Erde und Stein in Gestalt von Wärme erscheint, welche durch die von ihrer gegenseitigen Anziehungskraft geleistete Arbeit erzeugt ist; bei der Verbindung zweier Moleküle zu einem neuen grösseren Moleküle werden vielmehr neben der Wärmemenge, welche durch die Arbeit ihrer gegenseitigen Wechselwirkung frei wird, im allgemeinen noch andere Energieumsetzungen eintreten, welche in den Veränderungen der kinetischen Energie ihrer Atome bestehen und über deren Beitrag zur beobachteten Wärmetönung von vornherein sich gar nichts aussagen lässt.

In der That lehrt denn auch der kritische und mit hinreichender Vorsicht durchgeführte Vergleich der thermochemischen Daten mit dem Reaktionsverlaufe, dass keineswegs die Richtung des chemischen Umsatzes nothwendiger Weise mit derjenigen zusammenfällt, in welcher die Reaktion exothermisch verläuft [1]). Bringen wir äquivalente Mengen von Salzsäuregas und gasförmigem Ammoniak in einen gegebenen Raum, so wird ein Theil zu festem Salmiak zusammentreten und zwar wird die Bildung dieses Stoffes so weit vor sich gehen, als es seiner Dissociationsspannung bei der betreffenden Temperatur entspricht; bringen wir hingegen die beiden obigen Substanzen in Gestalt festen Salmiaks bei der gleichen Temperatur in den gleichen Raum, so zersetzt sich die gleiche Menge Salmiak, die im ersten Falle sich bildete, in seine beiden Dissociationsprodukte. Im ersten Falle stossen wir auf eine exothermische, im zweiten Falle auf eine endothermische Reaktion. Und ganz allgemein können wir sagen, dass von den zahlreichen Beispielen der umkehrbaren Reaktionen jedes einzelne genügen würde, um die Unrichtigkeit des Prinzipes von Berthelot darzuthun; denn wenn der Verlauf einer Reaktion im einen Sinne exothermisch ist, so muss ihre Umkehrung eine endothermische sein, und wenn nur der

---

[1]) Vergl. insbesondere Rathke, Abhandl. der naturforschenden Gesellschaft zu Halle. **15** (1881); Beibl. z. Wied. A. **5.** 183.

erstere möglich wäre, so dürfte es nur vollständig verlaufende Reaktionen und somit überhaupt keinen chemischen Gleichgewichtszustand geben. Nach dem, was wir im dritten Buche hierüber erfahren haben, bedarf es keines besonderen Hinweises, dass, wie Ostwald[1]) mit Recht betont, die Aufstellung des Berthelot'schen Prinzipes eine Rückkehr zur Verwandtschaftslehre Bergmann's (S. 194) bedeutet.

Ebenso kann es keinem Zweifel unterworfen sein, dass die Wärmetönung in keiner direkten Beziehung zur Geschwindigkeit des chemischen Umsatzes steht; man vergleiche nur die eminente Langsamkeit, mit welcher Knallgas bei niederen Temperaturen sich zu Wasser umsetzt, mit der ausserordentlichen Geschwindigkeit, mit welcher die Neutralisation einer Basis durch eine Säure sich vollzieht, trotzdem der erste Vorgang erheblich viel mehr Wärme entwickelt als der zweite; nur indirekt kann, wie wir S. 322 sahen, positive Wärmetönung zur Beschleunigung eines chemischen Vorganges beitragen. Dies mit vollem Rechte als sekundärer Natur zu bezeichnende Phänomen begünstigt nun allerdings die Bildung exothermischer und erschwert diejenige endothermischer Verbindungen; aber man muss sich davor hüten, die Bedeutung dieses, man könnte fast sagen, zufälligen Einflusses zu überschätzen, wie es häufig genug bei Diskussion der Beziehungen zwischen Wärmeentwickelung und Affinität geschehen ist.

Um schliesslich die Frage noch mit Benutzung der Gleichung der Reaktionsisochore für Systeme mit einer Phase variabler Zusammensetzung (Gas oder verdünnter Lösung) zu diskutiren, so wollen wir diese Formel in der S. 308 angegebenen Form

$$\ln K = -\frac{q}{RT^2} + B$$

hinzuziehen; damit ein vollständiger Verlauf im Sinne der Wärmeentwickelung stattfindet, müsste

$$K = 0$$

d. h. die rechte Seite $-\infty$ werden; dies kann aber nur geschehen, wenn $T = 0$ wird, und man nähert sich also diesem Grenzwerthe von K um so mehr, je näher man sich beim absoluten Nullpunkte (-273^0) befindet; in diesem Temperaturpunkte selber sind nur exothermische Reaktionen möglich[2]), und je mehr wir uns von ihm entfernen, mit um so grösserer Wahrscheinlichkeit sind endothermische Vorgänge zu erwarten. Thatsächlich sind im Grossen und Ganzen bei niederen Temperaturen die unter Wärmeentwickelung sich abspielenden chemischen Vereinigungen (Associationen), bei hohen Temperaturen die unter Wärmeabsorption vor sich gehenden Spaltungen (Dissociationen) vorwiegend anzutreffen.

Berthelot selber ist denn auch die Unzulänglichkeit seines Prinzips in der oben mitgetheilten Fassung nicht entgangen; er hat deshalb die Beschränkung hinzugefügt, dass nur in den Fällen ein chemisches System demjenigen Endzustande zustrebt, welches die grösste Abnahme an Gesammtenergie gegen den anfänglichen besitzt, in denen nicht die

---

[1]) Allg. Chem. II., 614 (1887).
[2]) van't Hoff, Études 174.

Dazwischenkunft einer fremden Energieäusserung störend eingreift; auf die arg misslungenen Versuche jeden unter Wärmeabsorption verlaufenden Vorgang auf einen Eingriff einer fremdartigen (nicht chemischen) Energie zurückzuführen, welche in Berthelot's Entwickelungen häufig die Rolle eines deus ex machina spielt, kann hier nicht näher eingegangen werden.

Es darf jedoch nicht unterlassen werden, der energischen Abwehr der Allgemeingültigkeit des Prinzipes von Berthelot den Hinweis darauf hinzuzufügen, dass im Grossen und Ganzen allerdings der Eintritt von Reaktionen, welche Wärme entwickeln, mit bedeutend grösserer Wahrscheinlichkeit zu erwarten ist, als derjenige endothermischer Reaktionen, dass also sehr häufig der Sinn der chemischen Kräfte mit dem zusammenfällt, in welchem ein chemischer Vorgang unter Wärmeentwickelung verläuft. Keineswegs darf daher gegen die vorsichtige Verwendung des Berthelot'schen Satzes als einer erfahrungsgemäss häufig stimmenden Regel Einspruch erhoben werden, deren man sich etwa mit dem gleichen Zuvertrauen auf Erfolg bedienen mag, wie man aus dem Steigen des Barometers auf gutes Wetter schliesst; nur ihre Erhebung zum leitenden Prinzip der Thermochemie war ein totaler Missgriff.

Maass der Affinität. Im vorstehenden Abschnitt ist der Nachweis geführt worden, dass die Wärmetönung einer Reaktion keineswegs als Maass der Kraft, welche ihren Fortschritt hervorruft, oder als Maass der Affinität, welche die reagirenden Stoffe zu einander besitzen, dienen kann; die Ueberschätzung, welche die Wärmeentwickelung chemischer Prozesse in ihrer Bedeutung für die chemische Mechanik bisher wiederholt erfahren hat, trägt vor Allem daran Schuld, dass weder die experimentellen Forschungen der Thermochemie noch ihre theoretische Verwerthung diejenigen Früchte der Verwandtschaftslehre getragen haben, welche des gerade auf dies Gebiet aufgewendeten Fleisses und Scharfsinnes würdig wären. Allein es scheint als ein sicherer Erfolg der bisherigen vielfach vergeblichen Bemühungen wenigstens derjenige erreicht zu sein, dass wir über den nunmehr einzuschlagenden Weg, auf welchem am ehesten gehofft werden kann, zu einer Erkenntniss der Beziehungen zwischen stofflichem Umsatz und den sie begleitenden Energieänderungen zu gelangen, nicht mehr in Zweifel sein können.

Nachdem wir nämlich zu der experimentell wie theoretisch gleich sicher gestellten Ueberzeugung gelangt sind, dass die Wärmetönung eines chemischen Prozesses nicht als Maass der äusseren Arbeit, welche die chemischen Kräfte bei ihrer möglichst vortheilhaften Ausnützung (reversiblem Reaktionsverlauf) zu leisten im Stande sind, und demgemäss auch nicht als das Maass der Intensität der chemischen Wechselwirkung angesehen werden darf, so muss zwischen der Aenderung der gesammten Energie (Wärmetönung) und der in äussere Arbeit frei verwandelbaren Energie unterschieden werden; letztere, die wir einem Vorschlage, der von v. Helmholtz gemacht ist, folgend abgekürzt als „freie Energie" bezeichnen wollen, ist das unzweifelhafte Maass der chemischen Affinität. Die klar vorgezeichnete Aufgabe der Thermochemie ist es daher, die Messungen des Betrages der Aenderungen der freien Energie, welche mit einem chemischen Prozesse verbunden sind, mit

möglichster Genauigkeit und möglichst im gleichen Umfange durchzuführen, in welchem man die Aenderungen der Gesammtenergie durch Messung der Wärmetönungen erforscht hat [1]).

Um die Aenderung der freien Energie, welche mit einem chemischen Umsatze verknüpft ist, kennen zu lernen, müssen wir den Umsatz isotherm und reversibel vor sich gehen lassen, wodurch wir unmittelbar zur Kenntniss der gesuchten maximalen äusseren Arbeit gelangen, welche aus ihm gewonnen werden kann. Denken wir uns den Umsatz unter den bezeichneten Bedingungen auf mehreren Wegen vor sich gehend, so muss die Aenderung der freien Energie stets die gleiche sein; andernfalls könnten wir uns ja den Umsatz auf einem Wege vollzogen, auf dem anderen wieder rückgängig gemacht denken und würden so zu einem umkehrbaren isothermen Kreisprozesse gelangen, mittelst dessen beliebig viel äussere Arbeit auf Kosten der Wärme der Umgebung gewonnen werden könnte, was dem zweiten Hauptsatze widerstreitet (S. 6). Wir gelangen so zu dem Satze:

Die Aenderung der freien Energie bei isotherm und reversibel verlaufendem chemischem Prozesse ist von dem Wege unabhängig, auf welchem der Umsatz sich vollzieht, und durch den Anfangs- und Endzustand des Systems eindeutig bestimmt — ein Satz, welcher das Analogon zum Gesetze der Konstanz der Wärmesummen (S. 304) bildet. Es muss also z. B. die Aenderung der freien Energie bei einem chemischen Prozesse gleich der Summe der freien Bildungsenergieen der neu gebildeten vermindert um die Summe der freien Bildungsenergieen der umgesetzten Molekülgattungen sein, wenn wir unter der „freien Bildungsenergie“ einer Verbindung die maximale Arbeit verstehen, welche man beim Zusammentritt der in ihr enthaltenen Elemente zu dieser Verbindung erhalten kann; diese Grösse spielt also die entsprechende Rolle in der Chemie der Aenderungen der freien Energie, welche den Bildungswärmen in der Thermochemie zukommt, und wird auf ihre Ermittelung besonderes Gewicht gelegt werden müssen.

Man kann nun auf mancherlei Wegen die Bildung oder den Zerfall einer Verbindung isotherm und reversibel vor sich gehen lassen, doch besteht die allgemeinste und prinzipiell in allen Fällen anwendbare Methode darin, dass wir die Verbindung vergasen, durch hinreichende Druckerniedrigung zur Dissociation bringen und schliesslich die Dissociationsprodukte von einander trennen, ein Verfahren, welches in all seinen einzelnen Phasen isotherm und reversibel erfolgen kann. Die Dissociationskonstante einer Verbindung führt also zur Kenntniss der Arbeit, welche in maximo beim Zerfall dieser Verbindung gewonnen werden kann, und der negative Werth dieser Arbeit ist die „freie Bildungsenergie“ der Verbindung. Die entsprechenden Rechnungen können hier nicht mitgetheilt werden und es sei nur darauf aufmerksam gemacht, dass der Weg in vielen Fällen sich abkürzen lässt und dass z. B. bei der mit völliger Dissociation verbundenen Sublimation ausserordentliche Vereinfachungen der Rechnung eintreten. So wird bei der Sublimation eines g-Moleküls Salmiak die Arbeit $2RT$ gewonnen, zur Trennung des entstandenen Gasgemisches in Chlorwasserstoff und Ammoniak

[1]) Vergl. van't Hoff, Kongl. Svenska Akad. Hand. 1886. S. 50.

die Arbeit $2RT\ln 2$ (S. 76) und zur Ueberführung der einzelnen Gase aus dem Drucke, unter welchem sie sublimirten, nämlich der Dissociationsspannung P bei der betreffenden Temperatur, in den Normaldruck P_0 die Arbeit $2RT\ln\frac{P_0}{P}$ aufgewendet, so dass also bei der Bildung des festen Salmiaks aus gasförmigem Ammoniak und Chlorwasserstoff vom Drucke P_0 eine Abnahme der freien Energie um

$$2RT\left[\ln\frac{2P_0}{P}-1\right]$$

oder

$$4T\left[\ln\frac{2P_0}{P}-1\right] \text{ g-cal.}$$

stattfindet. Als Wahl des Normaldruckes P_0 empfiehlt sich natürlich der Atmosphärendruck. Man sieht aus dieser Formel, dass die freie Bildungsenergie des festen Salmiaks aus Ammoniak und Chlorwasserstoff von Atmosphärendruck bei niederer Temperatur (kleinen Werthen von P) positiv, bei höherer negativ und bei derjenigen Temperatur, wo

$$\ln\frac{2P_0}{P}=1,$$

d. h. die Dissociationsspannung

$$P=\frac{1}{1{,}359}\text{ Atm.}$$

beträgt, null ist.

Dies Beispiel zeigt wiederum eklatant, dass zwischen der Aenderung der Gesammtenergie (Bildungswärme) und derjenigen der freien Energie durchaus kein nothwendiger Zusammenhang besteht, wie daraus ersichtlich, dass im soeben betrachteten Falle erstere von der Wahl des Normaldruckes unabhängig ist, letztere aber mit ihm im höchsten Maasse variirt, erstere stets positiv ist, letztere aber mit der Temperatur ihr Zeichen wechselt.

In der gleichen Weise, wie bei in umkehrbarer Weise erfolgtem Umsatz eines gasförmigen Systems die maximale Arbeit berechenbar ist, hat man in dem Falle zu verfahren, wo die Substanzen in verdünnter Lösung reagiren; auch hier lassen sich aus den Dissociationskonstanten ihre freien Bildungswärmen ermitteln und zwar aus den elektrolytischen Dissociationskonstanten die Arbeit, welche beim Zusammentritt der Ionen zum elektrisch neutralen Molekül gewonnen werden kann [1]). Um die Aenderung der freien Energie eines chemischen Prozesses zu erhalten, kann man also auch die reagirenden Stoffe in einem geeigneten Lösungsmittel auflösen, die Reaktion vor sich gehen lassen und die Reaktionsprodukte von einander durch Abscheidung aus der Lösung trennen; auch dieser Vorgang kann so geleitet werden, dass er in allen seinen Phasen in umkehrbarer Weise sich vollzieht. Für die Trennung zweier gelöster Stoffe gilt die gleiche Formel, welche für die Arbeit, deren es zur Trennung zweier Gase bedarf (S. 76), abgeleitet wurde; beim Uebergang eines festen Stoffes in den Zustand

[1]) van't Hoff, O. **3.** 608 (1889).

seiner gesättigten Lösung (von nicht zu grosser Konzentration) ist die Arbeitsleistung die gleiche, wie beim Uebergang eines festen oder flüssigen Stoffes (S. 42) in den Zustand seines gesättigten Dampfes (von nicht zu grosser Dichte), nämlich

$$RT = 0{,}0819\,T \text{ Liter-Atm.} = 2\,T \text{ g-cal.}$$

pro g-Molekül, ein wegen seiner Einfachheit nicht uninteressantes Resultat [1]).

Weiter unten werden wir in den umkehrbaren galvanischen Elementen Systeme kennen lernen, in welchen der chemische Prozess isotherm und reversibel vor sich geht; die elektromotorische Kraft dieser Elemente ist das Maass seiner Arbeitsleistung und sie entspricht demgemäss unmittelbar der Aenderung der freien Energie, welche mit dem stromerzeugenden chemischen Prozess verbunden ist. Die Messung der elektromotorischen Wirksamkeit eines Systems ist in der That die einfachste Methode, um zur Kenntniss seiner maximalen Arbeitsfähigkeit zu gelangen; leider liegt es jedoch in der Natur der Sache, dass nur äusserst wenige chemische Umsetzungen elektromotorisch wirksam gemacht werden können.

II. Kapitel.

Elektrische und chemische Energie (Elektrochemie).

Zufuhr elektrischer Energie. Ausser in Gestalt von kinetischer Energie bewegter Materie, nämlich in Gestalt von Wärme (ungeordneter Bewegung der Moleküle) und in Gestalt von äusserer Arbeit (geordneter Bewegung der Moleküle), deren Wirkungen auf den chemischen Umsatz den Inhalt des vorstehenden Kapitels bildeten, vermag ein chemisches System noch in zweierlei anderer Form Energie aufzunehmen oder abzugeben, nämlich einerseits in Gestalt von Schwingungen des hypothetischen Mediums, welches wir den Lichtäther nennen, und zweitens in Gestalt von elektrischer Energie, deren Zufuhr aller Wahrscheinlichkeit nach durch das gleiche Medium vermittelt wird. Die Betrachtung des Einflusses, welchen Zufuhr oder Abgabe von elektrischer Energie oder von Aetherschwingungen auf den Zustand eines chemischen Systems ausübt, bildet den Gegenstand der Elektrochemie und der Photochemie, welchen Zweigen der theoretischen Chemie die nachfolgenden beiden Kapitel gewidmet sind.

Die Zufuhr elektrischer Energie kann in zweierlei wesentlich verschiedener Weise erfolgen; wenn wir in der Nähe eines (den galvanischen Strom nicht leitenden) Systems einen elektrostatisch geladenen Körper bringen, so wird das System in einen gewissen Spannungszustand versetzt, welchen man als dielektrische Polarisation bezeichnet; ein Einfluss einer solchen auf den chemischen Gleichgewichtszustand wird zwar sicherlich vorhanden, aber vermuthlich nur minimal sein; bis jetzt wenigstens sind noch keine Versuche mit posi-

---

[1]) Nernst, O. **4.** 372 (1889).

tivem Resultate hierüber bekannt gegeben worden. Wohl aber sind seit langem Erscheinungen bekannt, welche als die Wirkung schnell wechselnder dielektrischer Polarisationen aufzufassen sind, insbesondere die Verwandlung des Sauerstoffs in Ozon

$$3O_2 = 2O_3,$$

eine Reaktion, die im Ozonisator unter dem Einflusse sogen. stiller Entladungen vor sich geht. Nach der neueren Auffassung übrigens, welche durch die Forschungen von Maxwell und neuerdings besonders von Hertz hervorgerufen ist und in Störungen der dielektrischen Polarisation nichts von den Aetherwellen, wie wir sie z. B. als Licht kennen, wesentlich Verschiedenes sieht, müsste die Ozonisirung des Sauerstoffs als ein photochemischer Prozess aufgefasst werden.

Viel genauer untersucht sind die stofflichen Veränderungen, welche durch Zuleitung eines von einer Elektrizitätsquelle (galvanisches Element, Thermosäule, Dynamomaschine) gelieferten galvanischen Stroms in einem stofflichen Aggregate erzeugt werden. Während die erste, soeben angedeutete Art von Zufuhr elektrischer Energie ein nichtleitendes System voraussetzt, muss hier natürlich umgekehrt das System ein Leiter der Elektrizität sein. Eine durch Zuleitung eines galvanischen Stromes erzeugte Veränderung nennen wir Elektrolyse, sofern dabei die Elektrizität als solche ihre Wirkung äussert; die durch die blossen Wärmewirkungen, welche mit dem Transport von Elektrizität stets verknüpft sind, hervorgerufenen Veränderungen, wie z. B. die Zersetzung der Kohlensäure und anderer Gase unter dem Einflusse heisser elektrischer Funken (S. 325), sind natürlich nicht als Elektrolyse zu bezeichnen.

Elektrolyse. Wenn ein aus Leitern erster Klasse (S. 184) gebildetes System von einem galvanischen Strome durchflossen wird, so treten zwar an den Trennungsflächen von verschiedenartigen Leitern thermische Wirkungen auf (Peltiereffekt) und im ganzen Stromkreise wird Joule'sche Wärme entwickelt, aber eine stoffliche Veränderung ist mit dem Transporte der Elektrizität nicht verbunden; passirt der galvanische Strom hingegen Leiter zweiter Klasse, so findet neben obigen Phänomenen einerseits eine Verschiebung von Materie statt (Wanderung der Ionen) und an den Grenzflächen von Leitern erster und zweiter Klasse spielen sich eigenthümliche chemische Prozesse ab, welche primär in einer Auflösung der Elektroden und Abscheidung von Ionen der Elektrolyten bestehen, häufig sich aber durch sekundäre Reaktionen zwischen Elektrolyt und abgeschiedenem Produkte kompliziren.

Wenn zwei gleichartige metallische Elektroden in einen Elektrolyten (Lösung, geschmolzenes oder festes Salz) tauchen, so berechnet sich die Stromstärke J in einem von der elektrolytischen Zelle, deren Widerstand W, und einer Elektrizitätsquelle, deren elektromotorische Kraft E und deren Widerstand w betragen möge, gebildeten Stromkreise nach dem Ohm'schen Gesetze zu

$$J = \frac{E}{W + w},$$

wofern durch den Strom in der elektrolytischen Zelle keine derartigen Veränderungen erzeugt werden, dass die elektrolytische Zelle elektromotorisch wirksam wird. Gewöhnlich bringt es aber der Vorgang der Elektrolyse mit sich, dass entweder die Oberflächenbeschaffenheit einer Elektrode geändert, sei es, dass ein zweites Metall sich auf ihr niederschlägt oder sei es, dass ausgeschiedene Gase sich in ihr lösen (occludiren), oder dass die Zusammensetzung des die Elektroden umspülenden Elektrolyten in irgend einer Weise modifizirt wird; in allen diesen Fällen beobachtet man das Auftreten einer elektromotorischen Gegenkraft in der Zelle, der sogen. galvanischen Polarisation. Wenn man die Grösse jener mit ε bezeichnet, so sinkt hierdurch die Stromstärke auf den Werth

$$J = \frac{E - \varepsilon}{W + w}.$$

Ueber die durch den Strom ausgeschiedene Menge der Ionen gibt das von Faraday (1833) entdeckte Gesetz Auskunft, wonach die in der Zeiteinheit auf der Elektrode abgeschiedene Menge des Ions proportional der Stromintensität ist und durch die gleiche Elektrizitätsmenge aus den verschiedensten Elektrolyten chemisch äquivalente Mengen elektrolysirt werden. In den Fällen, wo der chemische Werth des Ions einer Aenderung fähig ist, variirt natürlich auch der Begriff der „chemischen Aequivalenz"; so scheidet dementsprechend der gleiche Strom, welcher aus einer Lösung von Merkuronitrat ($HgNO_3$) 200 g Quecksilber niederschlägt, aus einer Lösung von Quecksilbercyanid ($Hg[CN]_2$) nur 100 g des Metalles aus.

Die Elektrolyse wässeriger Lösungen und geschmolzener Salze, die bereits wiederholt (S. 95, 184, 214) zur Sprache kam, hat in der Galvanoplastik und Elektrometallurgie technische Anwendungen von höchster Bedeutung gefunden; auf erstere kann hier nicht näher eingegangen und wegen der letzteren muss auf die im speziellen Theile dieses Buches mitgetheilten Gewinnungsmethoden der einzelnen Metalle verwiesen werden [1]); unsere Aufgabe wird die Besprechung der gegenseitigen Verwandelbarkeit von chemischer und elektrischer Energie bilden.

Erzeugung elektrischer Energie durch chemische Systeme. Von den verschiedenartigen Vorrichtungen, welche zur Erzeugung des galvanischen Stromes erfunden worden sind und die Verwandlung von Wärme (Thermoketten), mechanischer Energie (Dynamomaschinen) oder chemischer Energie (galvanische Elemente) in elektrische Energie ermöglichen, kommt für uns nur die zuletzt genannte Kategorie stromliefernder Maschinen in Betracht. Ein chemisches System, in welchem die Aenderungen der Energie, welche mit dem stofflichen Umsatze verknüpft sind, zur elektromotorischen Wirksamkeit gelangen, nennen wir ein galvanisches Element; da nur in den Leitern zweiter Klasse,

---

[1]) Eine Zusammenstellung von für galvanoplastische und elektrometallurgische Methoden ertheilten Patenten findet man in der unter dem Titel „Handbuch der Elektrochemie und Elektrometallurgie" von Vogel u. Rössing (Stuttgart 1891) soeben herausgegebenen Schrift.

den Elektrolyten, die galvanische Stromleitung mit stofflichen Veränderungen verknüpft ist, und andererseits auch umgekehrt nur bei ihnen stoffliche Veränderungen stromerzeugend wirken, so müssen die galvanischen Elemente elektrolytisch leitende Substanzen enthalten, als welche bisher fast ausschliesslich wässerige Lösungen (Hydroketten) und ganz vereinzelt geschmolzene Salze [1]) in Anwendung gekommen sind.

Man kann nun galvanische Elemente entweder nur aus elektrolytisch leitenden Substanzen oder mit Benützung von Leitern erster Klasse (Elektroden aus Metallen oder Kohle) kombiniren; von der ersteren Kategorie sind die sogen. Flüssigkeitsketten, welche durch Aneinanderreihung wässeriger Lösungen von Elektrolyten (Säuren, Basen, Salzen) gebildet werden und bei welchen die an der Berührungsfläche von Metallen und Flüssigkeiten auftretenden elektromotorischen Kräfte vollständig eliminirt sind, wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen (du Bois-Reymond [1867], Worm-Müller [1870], Paalzow [1874] u. A.). Neuerdings haben diese Ketten ein erhöhtes Interesse dadurch gewonnen, dass sich mittelst der neueren Lösungstheorie ein Einblick in den Mechanismus ihrer Stromerzeugung gewinnen liess, welcher zur Berechnung ihrer elektromotorischen Kraft aus den Gasgesetzen und den Ionenbeweglichkeiten führte (vergl. S. 109), und es ist hier so zum ersten Male die Aufgabe gelöst worden, die Ausbildung elektrostatischer Potentialdifferenzen aus rein mechanischen Prinzipien zu erklären, d. h. auf die Wirkung physikalisch wohl definirter Kräfte zurückzuführen; da aber in den Flüssigkeitsketten nicht sowohl ein eigentlicher chemischer Prozess als vielmehr der mehr physikalische Vorgang der Diffusion elektromotorisch wirksam ist, so möge ein näheres Eingehen unterbleiben, um uns sogleich der Betrachtung derjenigen galvanischen Kombinationen zuzuwenden, bei denen Leiter erster Klasse zur Anwendung und in der Auflösung oder Ausfällung von Metallen, in der Entwickelung von Gasen u. dergl. ausgesprochen chemische Prozesse zur Wirkung gelangen.

Die Natur dieser Prozesse ist in den meisten Fällen einfach und klar; der vom Elemente gelieferte Strom bringt in ihm chemische Umsetzungen hervor, welche die Natur der Elektrode und der sie bespülenden Flüssigkeit fast immer vorhersehen lässt. In der Zelle von Volta z. B.

$$Zn \mid H_2SO_4 aq. \mid Cu$$

geht das Metall der negativen Elektrode (Zink) in Lösung und am positiven Kupferpol entwickelt sich Wasserstoff; im Daniellelement

$$Zn \mid ZnSO_4 aq. \mid CuSO_4 aq. \mid Cu$$

ist der Vorgang, welcher sich durch die Gleichung

$$Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$$

ausdrücken lässt, der stromerzeugende Prozess; im Clarkelement

$$Zn \mid ZnSO_4 aq. \mid Hg_2SO_4 \mid Hg,$$

welches also aus mit Merkurosulfat überschüttetem Quecksilber, aus

[1]) Vergl. z. B. Fabinyi u. Farkas, C. r. **106.** 1597 (1888); Poincaré, A. ch. [6] **21.** 289 (1890).

Zinkvitriollösung und metallischem Zink kombinirt ist, geht Zink am negativen Pole in Lösung, während es sich am positiven Pole primär ausscheidet, aber anstatt mit dem Quecksilber ein Amalgam zu liefern, das feste Merkurosulfat nach der Gleichung

$$Zn + Hg_2SO_4 = ZnSO_4 + 2Hg$$

reduzirt u. s. w. Alle diese chemischen Prozesse gehen nach Maassgabe des Faraday'schen Gesetzes vor sich; passirt die gleiche Elektrizitätsmenge die verschiedensten galvanischen Elemente, so findet demgemäss ein Umsatz in (elektrisch) äquivalenten Verhältnissen statt.

Hingegen ist die Arbeitsleistung, welche mit diesen chemischen Prozessen verbunden ist, in den verschiedenen Elementen eine sehr verschiedene; nach den Prinzipien der Elektrizitätslehre nämlich ist die maximale äussere Arbeit, welche die Elektrizitätsmenge e zu leisten vermag, wenn sie von einem Elemente mit der elektromotorischen Kraft E in Umlauf gesetzt wird, gleich dem Produkte

$$eE.$$

Wählen wir als Einheit diejenige Elektrizitätsmenge, welche den stromliefernden Prozess um ein g-Aequivalent vor sich gehen lässt, also z. B. 1 g H_2 in Freiheit setzt, $\frac{1}{2}$ g Atom Zn zur Auflösung bringt, u. s. w., so bedeutet E die maximale Arbeit, welche das Element während dieses Umsatzes zu leisten vermag. Die elektromotorische Kraft eines Elementes ist somit das Maass der Arbeitsleistung, welche mit dem in ihm sich abspielenden chemischen Prozess verbunden ist.

Das in Wissenschaft wie Technik übliche Maass der elektromotorischen Kraft ist das Volt und dasjenige der Elektrizitätsmenge das Coulomb; ein von einer stromerzeugenden Maschine, deren elektromotorische Kraft ein Volt ist, geliefertes Coulomb vermag eine Arbeit von

$$10^7 \text{ absolute Einheiten } (cm^2 g\, sec^{-2})$$

oder von

$$0{,}102 \text{ Meterkilogramm} = 0{,}240 \text{ g-cal.}$$

zu leisten. Da nun aber zur Abscheidung eines g Wasserstoffs es erfahrungsgemäss des Transportes von 96540 Coulombs bedarf, so beträgt die Arbeit der elektrochemisch gemessenen Elektrizitätsmenge 1, welche von einem Elemente mit der elektromotorischen Kraft E geliefert wird:

$$0{,}240 \times 96540\, E = 23100\, E \text{ g-cal.}$$

Unpolarisirbare Elemente. Wenn wir durch ein galvanisches Element die gleiche Elektrizitätsmenge einmal in der einen, das zweite Mal in der entgegengesetzten Richtung hindurchschicken, so haben wir zwei Fälle zu unterscheiden; entweder wird das Element sich wieder in dem früheren Zustande befinden oder nicht. Ein Beispiel für den ersten Fall bietet das nach dem Schema

$$Zn \mid ZnSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu$$

kombinirte Daniellelement; denken wir uns die (elektrochemisch gemessene) Elektrizitätsmenge 1 zunächst von links nach rechts hindurchge-

schickt, so geht am einen Pole ein Aequivalent Zink in Lösung und am zweiten schlägt sich ein Aequivalent Kupfer nieder; wird die gleiche Elektrizitätsmenge ein zweites Mal von rechts nach links durch das Element transportirt, so geht umgekehrt ein Aequivalent Kupfer in Lösung und ein Aequivalent Zink wird ausgeschieden, so dass der frühere Zustand des Systems wiederhergestellt ist. Ein Beispiel für den zweiten Fall bietet das von Volta nach dem Schema

$$Zn \mid H_2SO_4 \mid Cu$$

kombinirte Element; wandert die Elektrizitätsmenge 1 von links nach rechts durch das Element, so geht am Zinkpole ein Aequivalent Zink in Lösung und am Kupferpole wird ein Aequivalent Wasserstoff in Freiheit gesetzt; wandert die Elektrizitätsmenge hingegen von rechts nach links, so geht am Kupferpole ein Aequivalent Kupfer in Lösung und am Zinkpole scheidet sich ein Aequivalent Wasserstoff aus, so dass am Schluss des Versuches je ein Aequivalent Kupfer und Zink in Lösung gegangen und zwei Aequivalente Wasserstoff in Freiheit gesetzt sind.

Im ersten Falle ist sowohl die während des Kreisprozesses entwickelte Wärmemenge wie auch die geleistete äussere Arbeit je gleich Null; es muss also das Element eine gleiche elektromotorische Kraft besessen haben, als es in der einen und in der entgegengesetzten Richtung vom galvanischen Strom durchflossen wurde. Im zweiten Falle muss für die chemischen Umsetzungen, welche das Resultat des Versuches bilden, eine Kompensation vorhanden sein, welche offenbar in nichts Anderem gesucht werden kann, als darin, dass die Summe von Arbeit, durch deren Aufwand die Elektrizitätsmenge 1 im einen und im andern Sinne das Element passirte, einen gewissen Betrag ausmachte, dass also letzteres in beiden Fällen eine verschiedene elektromotorische Kraft besass; dies ist nur möglich, wenn durch den Transport von Elektrizität eine elektromotorische Gegenkraft geweckt wird, d. h. wenn das Element sich polarisirt.

Wir bezeichnen daher diese beiden Gruppen von Elementen als unpolarisirbare und polarisirbare oder als umkehrbare und nicht umkehrbare. Da die ersteren vor der Hand ein erheblich grösseres Interesse bieten als die letzteren und vorwiegend Gegenstand der theoretischen Untersuchung gewesen sind, so werden wir im Nachfolgenden uns fast ausschliesslich mit den unpolarisirbaren Elementen beschäftigen.

Gesetz der Verwandlung von chemischer in elektrische Energie. Zu der Beziehung zwischen der Wärmeentwickelung der stromerzeugenden Prozesse eines umkehrbaren galvanischen Elementes und der von letzterem gelieferten äusseren Arbeit, d. h. seiner elektromotorischen Kraft, gelangen wir auf genau dem gleichen Wege, auf welchem wir S. 52 den Zusammenhang zwischen Dampfspannung und Verdampfungswärme einer Flüssigkeit fanden. Wir lassen das galvanische Element von der elektromotorischen Kraft E bei der Temperatur T die Arbeit E leisten, wobei ein Aequivalent des positiven Metalls an dem positiven Pole sich niederschlägt und ein Aequivalent des Metalls des negativen Poles in Lösung geht; bezeichnet q die mit

diesen chemischen Prozessen verknüpfte Wärmetönung, welche aus den thermochemischen Daten zu berechnen ist und beim Daniellelement z. B. der Differenz der Bildungswärmen

$$(Zn, SO_4, aq) - (Cu, SO_4, aq)$$

entspricht, so wird die Wärmeentwickelung im Element gleich

$$\text{Wärmetönung minus äusserer Arbeit} = q - E$$

sein. Hierauf bringen wir das Element von der Temperatur T auf $T + dT$, wodurch seine elektromotorische Kraft von E in $E + dE$ übergehen möge, und machen den chemischen Umsatz im Elemente in der Weise rückgängig, dass wir die Elektrizitätsmenge 1 im entgegengesetzten Sinne hindurchschicken, wobei es des Arbeitsaufwandes $E + dE$ bedarf und eine Wärmeabsorption vom Betrage

$$q + dq - E - dE$$

stattfindet. Nach Abkühlung auf T befindet sich das System wieder im ursprünglichen Zustande.

Nun ist während dieses umkehrbaren Kreisprozesses die Arbeit dE von aussen her geleistet und gleichzeitig die Wärmemenge $E - q$ von T auf $T + dT$ gebracht worden; nach dem Satze über die Verwandelbarkeit von Wärme in äussere Arbeit muss nun aber

$$dE = (E - q)\frac{dT}{T}$$

oder

$$E - q = T\frac{dE}{dT}$$

sein. Je nachdem die elektromotorische Kraft des Elementes mit der Temperatur zu- oder abnimmt, ist hiernach $E > q$ oder $E < q$, d. h. die elektromotorische Kraft grösser oder kleiner als die Wärmetönung der chemischen Prozesse, welche den galvanischen Strom erzeugen.

Die obige Gleichung wurde von H. v. Helmholtz[1]) abgeleitet und bald darauf von Czapski[2]) einer experimentellen Prüfung unterzogen, dessen Resultate im Verein mit den späteren Arbeiten von Jahn[3]) ihre Richtigkeit erwiesen. Die Erfahrung lehrte, dass es umkehrbare galvanische Elemente sowohl mit positivem wie mit negativem Temperaturkoeffizienten gibt, und dass desshalb aus den stromliefernden chemischen Prozessen bald ein grösserer, bald ein kleinerer Betrag an äusserer Arbeit gewonnen werden kann, als ihren Wärmetönungen äquivalent ist.

Man hat lange geglaubt und findet auch heute noch, obwohl längst widerlegt, die Meinung ausgesprochen, dass in den galvanischen Elementen die Abnahme der Gesammtenergie, welche mit dem chemischen Umsatze verbunden ist und sich mit dem Begriffe der Wärmetönung deckt, das direkte Maass der elektromotorischen Kraft sei, oder

---

[1]) Sitzungsber. der Berl. Akad. vom 2. Febr. u. 27. Juli 1882.
[2]) Wied. A. **21.** 209 (1884); vergl. auch Gockel, Wied. A. **24.** 618 (1885).
[3]) Wied. A. **28.** 21 u. 491 (1886).

mit anderen Worten, dass die chemische Energie glattauf in elektrische übergehe; diese Annahme würde die Gültigkeit der Gleichung

$$E = q$$

bedingen; messen wir q in g-cal. und E in Volt, so würde nach dem S. 338 Mitgetheilten

$$E = \frac{q}{23100} = 0{,}0000433\,q \text{ Volt}$$

sein müssen. Diese Beziehung wurde vermuthungsweise von v. Helmholtz (1847) und W. Thomson (1851) aufgestellt und wird gewöhnlich als die Thomson'sche Regel bezeichnet; sie würde sich als eine Folgerung aus dem Gesetze von der Erhaltung der Energie ergeben, wenn ein Arbeit (Strom) lieferndes galvanisches Element sich weder abkühlte noch erwärmte, also weder der Umgebung Wärme entzöge noch an sie abgäbe, was jedoch im allgemeinen, wenn auch häufig annähernd erfüllt, nicht zutrifft. Man glaubte lange, die vorhandenen Differenzen auf Rechnung der Beobachtungsfehler setzen zu sollen, bis durch die experimentellen Untersuchungen von Thomsen [1]) und besonders Braun [2]), sowie durch die oben mitgetheilte thermodynamische Betrachtung von v. Helmholtz, an welche sich erneute und sehr sorgfältige Messungen anschlossen, die strenge Gültigkeit der Thomson'schen Regel endgültig experimentell und theoretisch widerlegt wurde.

Zu der unbedingten Anerkennung, welcher sich diese Regel längere Zeit zu erfreuen hatte, trug viel der Umstand bei, dass sie in dem Falle, wo sie zuerst Anwendung fand, sich in der That sehr gut bewährte; beim Daniellelemente nämlich besitzt die elektromotorische Kraft fast genau den Werth, welcher sich aus der Wärmetönung seiner chemischen Prozesse berechnet. Die Bildungswärme von 1 Aequivalent Zinksulfat aus Metall, Sauerstoff und stark verdünnter Schwefelsäure beträgt

$$\frac{1}{2}(Zn, O, SO_3 aq) = 53045,$$

und für Kupfersulfat ist die entsprechende Zahl

$$\frac{1}{2}(Cu, O, SO_3 aq) = 27980.$$

Die Differenz dieser Werthe

$$53045 - 27980 = 25065$$

liefert die Energieänderung, welche mit dem durch den Transport der elektrochemisch gemessenen Elektrizitätsmenge 1 verursachten Umsatze im Elemente, nämlich der Abscheidung von 1 g-Aequivalent Kupfer aus der Lösung seines Sulfats durch Zink verbunden ist; nach der Thomson'schen Regel berechnet sich daher die elektromotorische Kraft des Daniellelementes zu

$$E = 0{,}0000433 \times 25065 = 1{,}08 \text{ Volt},$$

während die direkte Messung 1,09 ergibt. Aehnlich gute Uebereinstimmung erhält man bei Kombinationen nach dem Typus des Daniell-

[1]) Wied. A. **11.** 246 (1880).
[2]) Wied. A. **17.** 593 (1882).

elementes, in welchen an Stelle des Kupfers und der Lösung seines Sulfats Kadmium oder Silber in der Lösung ihrer Salze zur Anwendung kommen.

Aus den neuerdings ausgeführten, sehr genauen Versuchen Jahn's (l. c.), welcher mittelst des Bunsen'schen Eiskalorimeters direkt die Wärmemenge bestimmte, welche sich im gesammten Stromkreise eines in sich geschlossenen galvanischen Elementes entwickelt und dem Werthe von q entspricht, geht jedoch mit Sicherheit hervor, dass die Differenz E — q keineswegs immer gleich Null oder auch nur gegen die Gesammtänderung der Energie zu vernachlässigen ist; in der folgenden Tabelle befinden sich für eine Anzahl Kombinationen die Werthe der elektromotorischen Kraft E, ausgedrückt in Volt und in g-cal., sowie die Wärmetönung des chemischen Umsatzes q, bezogen auf ein g-Aequivalent, aufgeführt.

Kombination	E ausgedrückt in		q	E — q	
	Volt	g-cal.		beob.	ber.
Cu, $CuSO_4 + 100\,H_2O$ Zn, $ZnSO_4 + 100\,H_2O$	1,096	25263	25055	+ 208	+ 214
Cu, $Cu(C_2H_3O_2)_2$ aq Pb, $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 100\,H_2O$	0,4764	10980	8261	+ 2718	+ 2422
Ag, AgCl Zn, $ZnCl_2 + 100\,H_2O$	1,031	23753	26085	— 2330	— 2574
Ag, AgCl Zn, $ZnCl_2 + 50\,H_2O$	1,017	23448	24541	— 1093	— 1322
Ag, AgCl Zn, $ZnCl_2 + 25\,H_2O$	0,974	22454	23573	— 1169	— 1270
Ag, AgBr Zn, $ZnBr_2 + 25\,H_2O$	0,841	19386	19968	— 582	— 667
Ag, $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, Pb	0,932	25435	21490	+ 3975	+ 3945
Ag, $AgNO_3$, $Cu(NO_3)_2$, Cu	0,458	15020	10560	+ 4460	+ 4460

Von den in der Tabelle aufgeführten Zahlen sind die Werthe für E direkt in Volt gemessen, aus denen durch Reduktion auf das kalorische Maass der Arbeitseinheit (g-cal.) die in der zweiten Kolumne verzeichneten Werthe berechnet sind; die Werthe von q sind ebenfalls direkt bestimmt und aus der Differenz dieser Werthe ergeben sich die für E — q unter „beob.“ verzeichneten Zahlen. Wie man

sieht, sind die Werthe für E — q keineswegs gleich Null, sondern haben bald positive, bald negative Werthe; im ersteren Falle ist die äussere Arbeit, welche das Element in maximo zu liefern vermag, grösser, im zweiten Falle kleiner als der Betrag, welcher der beim chemischen Prozess entwickelten Wärmemenge äquivalent ist.

Nach der Gleichung von v. Helmholtz

$$E - q = T \frac{dE}{dT}$$

ist

$$E - q > 0,$$

wenn die elektromotorische Kraft des Elementes mit der Temperatur zunimmt, und

$$E - q < 0$$

im entgegengesetzten Falle; es lässt sich der Betrag dieser Differenz aus dem Temperaturkoeffizienten berechnen. Die Zahlen, zu welchen Jahn auf diesem Wege gelangte, befinden sich in der obigen Tabelle unter „E — q ber.“ aufgeführt und stimmen in Anbetracht der Schwierigkeiten der Messungen durchaus befriedigend mit der direkten Beobachtung überein.

Da die elektromotorische Kraft E eines umkehrbaren galvanischen Elementes das Maass der äusseren Arbeit ist, welches der stromliefernde Prozess in maximo zu leisten vermag, so liefert sie unmittelbar die „Affinitätsgrösse“ (S. 331) der betreffenden Reaktion; würde, wie es das Prinzip von Berthelot verlangt, die Aenderung der freien Energie eines chemischen Umsatzes mit der Gesammtänderung der Energie q identisch sein, so müsste

$$E = q$$

d. h. die Regel von Thomson erfüllt sein.

Die Aufstellung der Thomson'schen Regel und des Berthelotschen Prinzipes sind also einer gleichen, zwar naheliegenden aber nunmehr als unstatthaft erwiesenen Anschauung entsprungen; die Thatsache, dass sowohl

$$E > q \text{ wie } E < q$$

sein kann, beweist wiederum, dass die Wärmetönung keineswegs das Maass der Arbeit ist, welches die chemischen Kräfte bei bester Ausnutzung, nämlich bei einer reversibelen Reaktion, zu leisten im Stande sind. Andererseits ist aber der Umstand, dass häufig Thomson's Regel stimmt, nämlich elektromotorische Kraft und Wärmetönung von einander nicht allzusehr verschieden sind, im besten Einklang mit dem Resultate, zu welchem die Betrachtung der von selbst verlaufenden chemischen Vorgänge führte, dass nämlich in vielen Fällen die Wärmetönung wenigstens ein annäherndes Maass der Affinität ist. Als noth endige Vorbedingung hierfür fanden wir früher die Unabhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur; in der That ergibt sich auch hier, dass die Gleichheit von E und q

$$E - q = T \frac{dE}{dT} = 0$$

zum Resultate

$$\frac{dE}{dT} - \frac{dq}{dT} = 0$$

führt, d. h. die Wärmetönung eines stromerzeugenden Prozesses ist von der Temperatur unabhängig, wenn sie mit der maximalen Arbeit zusammenfällt.

Es sei schliesslich noch erwähnt, dass bei mit Anwendung verdünnter Lösungen kombinirten Flüssigkeitsketten, woselbst der Vorgang der galvanischen Stromerzeugung bisher sich allein hat mechanisch begründen lassen, die Thomson'sche Regel vollkommen versagt; hier findet nämlich bei der Veränderung, welche die Kompensation für ihre Arbeitsleistung darstellt, nämlich der Vermischung der verschiedenen Lösungen durch Diffusion, weder eine Entwickelung noch eine Absorption von Wärme statt.

Das galvanische Element betrachtet als chemisches System. Ein galvanisches Element repräsentirt uns ein heterogenes chemisches System, welches zwar gewisse Eigenthümlichkeiten bietet, aber im Uebrigen sowohl was den Einfluss des Massenverhältnisses wie den der Temperatur auf den Gleichgewichtszustand anlangt, vollkommen den Gesetzen unterworfen ist, die wir früher für die gewöhnlichen heterogenen chemischen Systeme abgeleitet haben.

Die verschiedenen, in sich physikalisch wie chemisch homogenen Komplexe, durch deren Aneinanderlagerung ein heterogenes chemisches System gebildet wird, nannten wir die Phasen des Systems und wir sahen, dass vollständiges Gleichgewicht nicht anders bestehen kann, als wenn die Phasenzahl die Anzahl der reagirenden Molekülgattungen um 1 übersteigt (S. 233). Wir können uns leicht an einem Beispiele überzeugen, dass für die galvanischen Elemente die gleiche Regel gilt.

Betrachten wir z. B. das Clark'sche Element

$$Hg \mid \underset{\text{fest}}{H_2SO_4} \mid \underset{\text{flüssig}}{H_2O + x\,Hg_2SO_4 + y\,ZnSO_4} \mid \underset{\text{fest}}{ZnSO_4} \mid Zn,$$

so unterscheiden wir fünf verschiedene Phasen, die von den beiden Metallen, ihren beiden festen Sulfaten und der an letzteren beiden gesättigten Lösung gebildet werden. Zum Aufbau der einzelnen Phasen des Systems müssen wir mindestens vier verschiedene Molekülgattungen, nämlich

$$Hg,\ Zn,\ H_2O,\ SO_4,$$

zusammenbringen, und wir schliessen, dass wir hier ein vollständiges chemisches Gleichgewicht vor uns haben.

Thatsächlich wissen wir denn auch, dass jeder bestimmten Temperatur eine bestimmte elektromotorische Kraft des Elementes entspricht, und dass nur, wenn wir eine elektromotorische Kraft von dieser Grösse gegen das Element schalten, die Phasen im Gleichgewichte sich befinden. Ist hingegen die elektromotorische Gegenkraft grösser oder kleiner als die des Elementes bei der betreffenden Temperatur, so geht in ihm der chemische Umsatz nach der Gleichung

$$Zn + Hg_2SO_4 \rightleftarrows 2\,Hg + ZnSO_4$$

vollständig, d. h. bis zum Aufbrauch einer Phase im einen oder anderen Sinne und zwar in der Weise vor sich, dass während der Reaktion keine Phase ihre Zusammensetzung ändert; wir treffen somit alle die Kriterien an, welche dem vollständigen Gleichgewichte eigenthümlich waren.

Ganz anders liegt die Sache, sobald nur vier Phasen im Elemente vorhanden sind, also etwa eines der beiden festen Salze verschwunden ist; dann wird sich, während das Element Strom liefert, die Zusammensetzung der Lösung und somit auch die Kraft des Elementes ändern. Das Auftreten von Phasen variabler Zusammensetzung charakterisirte uns aber das unvollständige Gleichgewicht.

Die Eigenthümlichkeit, welche die galvanischen Elemente vor den sonstigen chemischen Systemen auszeichnet, besteht darin, dass es einer leitenden Verbindung der beiden Metalle bedarf, um die Reaktion zu ermöglichen; wir können ein ungeschlossenes Clarkelement beliebig lange aufbewahren, ohne einen chemischen Umsatz konstatiren zu können, aber wir dürfen daraus nicht schliessen, dass es ein im Gleichgewichte befindliches System repräsentirt, ebensowenig wie dieser Schluss im analogen Falle eines Knallgasgemisches (S. 322) berechtigt war. Bei einem offenen Elemente ist die Reaktionsgeschwindigkeit wenn auch nicht absolut, so doch praktisch genommen verschwindend und erst durch die leitende Verbindung seiner beiden Pole erhält sie einen messbaren Werth, welchen wir durch Aenderung des Widerstandes im Stromkreise beliebig variiren können und welcher direkt der Stromintensität entspricht; denn nach Faraday's Gesetz ist ja Stromintensität und chemischer Umsatz direkt proportional. Von einem Gleichgewichte können wir also nur sprechen, wenn wir eine leitende Verbindung der beiden Pole herstellen und die Spannungsdifferenz auf irgend eine Weise mittelst einer elektromotorischen Gegenkraft kompensiren; diese elektromotorische Gegenkraft ist vollkommen analog dem Gegendrucke, welchen wir z. B. festem Salmiak gegenüber anwenden müssen, um seine völlige Sublimation und den damit verbundenen Zerfall in seine beiden Dissociationsprodukte zu verhüten.

Die Auflösung von Metallen. Um uns von den soeben dargelegten Eigenthümlichkeiten der galvanischen Elemente Rechenschaft zu geben, wollen wir den stromerzeugenden Vorgang, als welchen wir offenbar in erster Linie die Auflösung bezw. Ausfällung des Metalls der Elektroden anzusehen haben, einer näheren Betrachtung unterwerfen, welche uns alsbald zu folgender Erkenntniss führt: Die Metalle sind dadurch ausgezeichnet, dass sie nicht anders als positiv geladen, d. h. in Gestalt positiver Ionen, in Lösung zu gehen im Stande sind; sei es, dass wir z. B. durch Elektrolyse der Lösung eines Nitrates als Anode dienendes Silber in Silbernitrat überführen, sei es, dass wir Zink durch blosses Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure in Zinksulfat verwandeln, unter allen Umständen treten die Ionen des Metalles in die Lösung, woselbst sie entweder in Freiheit bleiben oder mit dem negativen Ion des in der Lösung enthaltenen Salzes zu elektrisch neutralen Molekülen sich vereinigen.

Hierdurch erscheint der Vorgang der Auflösung von Metallen in einem ganz besonderen Lichte; wir sehen, dass bei diesem chemi-

schen Prozesse Kräfte elektrischer Natur eine hervorragende Rolle spielen, und in der That gelingt es, aus obiger Auffassung die elektromotorische Wirksamkeit die Metalle einfach und ungezwungen zu erklären, wenn wir die Anschauungen zu Hülfe nehmen, welche wir uns über den Vorgang der Auflösung überhaupt gebildet haben (S. 87, 256 und 312).

Wir werden hiernach einem Metalle dem Wasser gegenüber eine gewisse Lösungstension zuzuschreiben haben, wie sie ja jeder Stoff einem beliebigen Lösungsmittel gegenüber besitzen muss, und wir verstehen wie früher darunter die Expansivkraft, welche die Moleküle des Stoffes in die Lösung hineinzubefördern sucht. Dieser Expansivkraft wird bei elektrisch neutralen Molekülen durch den osmotischen Druck der gesättigten Lösung das Gleichgewicht gehalten; bei den Metallen aber tritt als ein charakteristisches Merkmal der Umstand hinzu, dass die Moleküle, welche sie vermöge ihrer Lösungstension zur Auflösung zu bringen suchen, positiv elektrisch geladen sind. Man bezeichnet ihre Lösungstension daher passend als „elektrolytische“.

Es lassen sich nun leicht die Vorgänge übersehen, welche sich beim Eintauchen eines Metalles in reines Wasser oder in eine beliebige Lösung abspielen werden. Betrachten wir zunächst den Fall, dass in der Lösung die Ionen des betreffenden Metalles gar nicht oder nur in minimaler Menge vorhanden sind; dann wird, getrieben von der Lösungstension des Metalles, eine Anzahl Ionen in Lösung gehen und die unmittelbare Folge hiervon ist, dass die Lösung sich +, das Metall selber aber — elektrisch ladet. Diese elektrischen Ladungen liefern aber (ähnlich wie wir es bei der Betrachtung der Diffusion von Elektrolyten S. 109 sahen), eine Kraftkomponente, welche einerseits dem weiteren Uebertritt von metallischen Ionen entgegenwirkt und andererseits die in der Lösung befindlichen positiven Ionen aus der Lösung heraus in das Metall hineinzutreiben sucht. Diese Kraft wird wegen der ungeheuren elektrostatischen Kapazität der Ionen einen ausserordentlich hohen Werth erlangen, noch ehe wägbare Mengen in Lösung gegangen sind.

Es kann nun zweierlei passiren; entweder wird durch die elektrostatischen Ladungen die Wirkung der Lösungstension des Metalles gerade kompensirt und es tritt ein Gleichgewichtszustand ein; in diesem Falle werden weder weitere Mengen des Metalls in Lösung gehen noch positive Ionen aus der Lösung herausgetrieben werden. Dies geschieht z. B. beim Eintauchen von Silber in Salzlösungen; man darf aus der Thatsache, dass Silber unter diesen Verhältnissen sich nicht auflöst, nicht etwa schliessen, dass die Lösungstension dieses Metalls keinen merklichen Werth besitzt; es wäre vielmehr wohl denkbar, dass sie nach Tausenden von Atmosphären zählte, dass sie aber in ihrer Wirkung durch die elektrostatische Ladung der Lösung, welche sich bei der Berührung mit dem Metalle herstellen muss, kompensirt wird.

Oder aber es erreichen infolge der Grösse der Lösungstension die elektrostatischen Ladungen einen solchen Betrag, dass die positiven Ionen, welche in der Lösung enthalten sind, aus der Lösung zum Metalle getrieben werden; diesen Fall beobachten wir beim Ausfällen eines Metalls durch ein zweites, z. B. beim Eintauchen von Eisen

in die Lösung eines Kupfersalzes, woselbst die Eisenionen in die Lösung hineintreten und die elektrisch äquivalente Menge von Kupferionen, getrieben von der elektrostatischen Abstossung der Lösung und der elektrostatischen Anziehung des Metalles, auf letzterem sich niederschlagen, und wir finden ihn ferner bei der Wasserstoffentwickelung.

Letzterer Vorgang bietet ganz besonderes Interesse, weil seine nähere experimentelle und theoretische Untersuchung am meisten dazu geeignet erscheint, zur Prüfung der hier entwickelten Theorie und zu ihrer weiteren Ausbildung zu führen. Wenn Zink mit Säuren oder Natrium mit Wasser in Berührung gebracht wird, so ist offenbar die elektrostatische Ladung gross genug, um die positiven Wasserstoffionen aus der Lösung heraus- und in das Metall hineinzutreiben, in welchem sie sich lösen[1]) und aus welchen sie in Gestalt elektrisch neutralen Wasserstoffs zu entweichen im Stande sind, sobald ihre Konzentration im Metalle einen hinreichenden Betrag erreicht hat, sobald nämlich ihre Dampftension auf den Druck einer Atmosphäre gestiegen ist. Man erkennt ferner, dass man durch Anwendung genügend hohen Druckes der Wasserstoffentwickelung ein Ende zu setzen vermag und dass dieser Druck ein direktes Maass der Lösungstension sein muss. Die Untersuchung des Gleichgewichtszustandes zwischen Metallen, wässerigen Lösungen und Wasserstoff, welche wesentlich in der Messung der Maximalspannung, mit welcher das betreffende Metall den Wasserstoff aus der mit ihm in Berührung befindlichen Lösung in Freiheit setzt, bestehen würde, bietet daher ganz hervorragendes Interesse; diese Maximalspannung ist also einerseits der Druck, bei welchem die Wasserstoffentwickelung ihr Ende erreicht, andererseits derjenige, mit welchem man den Wasserstoff in die Lösung hineinpressen muss, um gerade noch Ausfällung von Metall zu erzielen.

Dass aus Lösungen von Silbersalzen, Platinchlorid und Palladiumchlorid das Metall durch Wasserstoff von hinreichend hohem Drucke gefällt werden kann, lehrten die Untersuchungen von N. N. Beketoff[2]) und C. Brunner[3]); dass andererseits die Wasserstoffentwickelung von Zink mit verdünnter Schwefelsäure und von Natriumamalgam mit Salzlösungen durch Anwendung hohen Druckes zum Stillstand gebracht werden kann, geht aus den Versuchen von Cailletet[4]) hervor. Neuerdings haben Tammann und Verfasser[5]) einige Versuche angestellt, welche die Bestimmung der Maximaltension des Wasserstoffs zum Gegenstande haben, mit welcher dies Gas aus Säurelösungen durch Na, Mg, Al, Zn, Cd, Fe, Ni in Freiheit gesetzt wird, und nach welchen diese Maximalspannung mit der Konzentration der Säure zunimmt und durch Gegenwart von Neutralsalz des betreffenden Metalles heruntergedrückt wird. Die Druckkräfte waren übrigens ausserordentlich gross

---

[1]) Dass die Fähigkeit der Metalle, Wasserstoff zu absorbiren, eine ganz allgemeine Eigenschaft ist, haben u. A. die Untersuchungen von Thoma (O. **3.** 69. 1889) gelehrt.

[2]) C. r. **48.** 442 (1859); ausführlich in einer russischen Dissertation. Charkow 1865.

[3]) P. A. **122.** 153 (1864).

[4]) C. r. **68.** 395 (1869).

[5]) Gött. Nachr. vom 1. Juli 1891.

und zählten z. B. bei Zink gegenüber Normallösungen von Säuren bereits nach Hunderten von Atmosphären.

Was schliesslich den Fall anlangt, dass der osmotische Druck der Ionen des betreffenden Metalls, welches mit der Lösung in Berührung gebracht wird, grösser als die Lösungstension des Metalles ist, so wird unter diesen Umständen beim Eintauchen des letzteren, getrieben von diesem Ueberdruck, eine Anzahl positiver Ionen sich niederschlagen; doch auch dieser Vorgang kann nur in unwägbarer Menge vor sich gehen, weil er zu einer positiven Ladung des Metalles und zu einer negativen Ladung der Lösung führt, und weil die so geweckte elektrostatische Gegenkraft alsbald diesem Ueberdrucke das Gleichgewicht hält.

Theorie der galvanischen Stromerzeugung. Die im vorstehenden Abschnitt mitgetheilten Betrachtungen führen unmittelbar zu einem Einblick in die galvanische Stromerzeugung der elektromotorisch wirksamen Systeme, welche mit Anwendung von Metallen kombinirt sind. Wir beschränken uns auch hier auf reversible galvanische Elemente und zwar wollen wir, um die Ideen zu fixiren, an ein spezielles Beispiel, nämlich das Daniellelement, anknüpfen.

Wenn das Element ungeschlossen ist, so werden weder Zinkionen noch Kupferionen in die Lösung übergehen können, weil der elektrolytischen Lösungstension dieser Metalle durch die entgegengesetzten Ladungen, welche sie und die Lösung durch Uebertritt von Ionen (in unwägbaren Mengen) empfangen haben, das Gleichgewicht gehalten wird, und es ist somit ein chemischer Umsatz im Elemente ausgeschlossen. Dies ändert sich aber, sobald die beiden Pole des Elementes in leitende Verbindung gesetzt werden; dann wird die Reaktion vor sich gehen können, weil hierdurch ein Ausgleich der elektrischen Ladungen, die mit der Auflösung bezw. Ausfällung der Metalle verbunden sind, ermöglicht wird, und zwar wird die Reaktion in dem Sinne sich abspielen, dass das Metall mit der grösseren Lösungstension seine Ionen in die Lösung hineinbefördert und das Metall mit der kleineren Lösungstension umgekehrt aus der Lösung ausfällt. Beim Daniellelement löst sich dementsprechend das Zink auf und die äquivalente Menge Kupfer wird aus der Lösung abgeschieden, indem die Kraft, welche die Zinkionen in die Lösung hineinzutreiben strebt, grösser ist als diejenige, welche das Kupfer in Lösung zu bringen sucht. Der Uebertritt des Zinks in die Lösung und die Ausfällung des Kupfers hat aber als nothwendige Folge eine Bewegung der positiven Elektrizität im äusseren Schliessungskreise vom Kupfer zum Zinke, d. h. die Entstehung eines galvanischen Stromes.

Wir sahen oben, dass der osmotische Druck der Ionen eines Metalles seiner Lösungstension entgegenwirkt; die Kraft, welche die Zinkionen zur Lösung bringt, wird also um so geringer sein, je grösser die Konzentration der Zinksulfatlösung ist, und ebenso wird die Kraft, welche die Kupferionen zur Abscheidung bringt, um so grösser, je stärker man die Konzentration des Kupfersulfats wählt. Die elektromotorische Kraft des Daniellelementes wird also wachsen, wenn man die Zinksulfatlösung, und abnehmen, wenn man die Kupfersulfatlösung verdünnt, was die Erfahrung vollkommen bestätigt. Wegen der wei-

teren Begründung und Durchführung der hier angedeuteten Betrachtungen muss auf die Arbeit verwiesen werden, in welcher diese Theorie zuerst entwickelt wurde [1]).

III. Kapitel.

Strahlende und chemische Energie (Photochemie).

Wirkungen des Lichtes. Wenn Aetherschwingungen ein beliebiges materielles System passiren, so sind sie im Stande, zwei wesentlich verschiedene Wirkungen hervorzurufen; einerseits erhöhen sie die Temperatur des Systems, indem ihre Energie sich theilweise in Wärme umsetzt; andererseits erzeugen sie Veränderungen chemischer Natur, was natürlich gleichfalls auf Kosten eines gewissen Betrages ihrer Energie vor sich geht. Die erstere Erscheinung haben wir bereits S. 109 als Lichtabsorption kennen gelernt; die Besprechung der zweiten, welche wir als „photochemische Absorption“ bezeichnen wollen, wird den Gegenstand dieses Kapitels bilden.

Während die gewöhnliche Lichtabsorption eine ganz allgemeine Erscheinung ist, indem jeder Stoff, freilich in einer mit seiner Natur und der Wellenlänge des Lichtes sehr veränderlichen Weise, die Energie der Aetherschwingungen theilweise und bei hinreichender Dicke der durchstrahlten Schicht sogar vollständig in Wärme umzusetzen vermag, beobachtet man die sogen. „chemischen Wirkungen des Lichtes“ nur in Ausnahmefällen, indem nur relativ selten Belichtung einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit eines in Umwandlung begriffenen oder auf den Gleichgewichtszustand eines in chemischer Ruhe befindlichen Systemes auszuüben vermag; freilich ist dadurch keineswegs ausgeschlossen, dass wohl auch die photochemische Wirkung eine allgemeine ist und nur häufig einen zu geringen Betrag besitzt, um unter den jeweilig untersuchten Bedingungen merklich zu werden.

Die chemischen Wirkungen des Sonnenlichtes, wie sie sich z. B. im Bleichprozess, in der Bildung der grünen Farbe der Pflanzen, in seinem zerstörenden Einfluss auf gewisse Malerfarben u. s. w. zeigen, sind seit dem Alterthume bekannt; doch erst die neuere Forschung hat uns die Lichtempfindlichkeit zahlloser Verbindungen kennen gelehrt und zur Ueberzeugung geführt, dass man es hier mit einer sehr merkwürdigen Wechselwirkung zwischen den Aetherschwingungen und den chemischen Kräften zu thun hat, welche das höchste Interesse verdient. Die Aufzählung und Beschreibung der einzelnen hierhergehörigen Erscheinungen würde zu viel Raum in Anspruch nehmen und sei hierüber auf die sehr vollständige Zusammenstellung der Literatur verwiesen, welche Eder [2]) erbracht hat. Es sei nur betont, dass sowohl Gase, z. B. Chlorknallgas, als auch Flüssigkeiten, wie z. B. Chlorwasser, welches unter dem Einflusse des Lichtes Sauerstoff entwickelt,

---

[1]) Nernst, O. 4. 129 (1889).

[2]) Handbuch der Photographie, Halle 1884, p. 10; Fehling's Handwörterbuch unter „Chemische Wirkungen des Lichtes“.

und feste Körper, wie weisser Phosphor, der im Lichte in rothen sich verwandelt, oder Zinnober, der im Lichte schwarz wird, auf Aetherschwingungen reagiren können; dass ferner der photochemische Prozess sowohl in der Bildung, wie es beim Chlorknallgas der Fall ist, als auch im Zerfall einer Verbindung bestehen kann, wofür die Zersetzung des Phosphorwasserstoffs unter Ausscheidung von Phosphor ein Beispiel bildet.

Während also einerseits die Art der Lichtwirkung beim photochemischen Prozesse je nach der Natur des belichteten Systems im Gegensatze zur gewöhnlichen Absorption, die stets zu einer Wärmeentwickelung Veranlassung gibt, die allergrösste Mannigfaltigkeit aufweist, ist sie in nicht minderem Grade wie diese von der Wellenlänge der angewandten Lichtart abhängig; wir kennen photochemische Reaktionen, die vorwiegend entweder von den ultrarothen oder von den sichtbaren oder von den ultravioletten Strahlen des Spectrums ausgeübt werden, und in allen Fällen hängt die Intensität der photochemischen Wirkung im höchsten Maasse von der Wellenlänge des Lichtes ab, ein Umstand, welchem bei derartigen Untersuchungen die grösste Aufmerksamkeit zu schenken ist.

Nach Diskussion des bisherigen Beobachtungsmateriales gelangt Eder[1]) zu einigen allgemeinen empirischen Sätzen, deren wesentlicher Inhalt in folgender Fassung hier wiedergegeben sei:

1. Licht jeder Wellenlänge, von den infrarothen bis zu den ultravioletten Strahlen, ist einer photochemischen Wirkung fähig.

2. Nur solche Strahlen können wirksam sein, die vom Systeme absorbirt werden, so dass die chemische Lichtwirkung eng mit der optischen Absorption verknüpft ist; umgekehrt aber bedingt natürlich optische Absorption durchaus nicht nothwendig chemische Wirkung.

3. Je nach der Natur des lichtempfindlichen Stoffes kann jede Lichtsorte oxydirend oder reduzirend wirken; doch lässt sich im allgemeinen sagen, dass das rothe Licht auf metallische Verbindungen meistens oxydirend, das violette Licht hingegen meistens reduzirend wirkt. Der Fall, dass das rothe Licht auf metallische Verbindungen mitunter auch reduzirend wirken kann, tritt namentlich bei der latenten Lichtwirkung[2]) der Silbersalze ein; eine oxydirende Wirkung der violetten Strahlen auf metallische Verbindungen ist bis jetzt nicht mit Sicherheit beobachtet worden. — Auf die Verbindungen der Metalloide unter einander scheint fast immer das violette und blaue Licht am kräftigsten einzuwirken, wie z. B. auf Chlorknallgas, Salpetersäure, schweflige Säure, Jodwasserstoff etc., doch wird Schwefelwasserstoffwasser durch rothes Licht rascher zerstört. Die Lichtwirkung ist je nach der Natur der Substanz theils oxydirend, theils reduzirend. Auf organische Verbindungen (namentlich farblose) wirkt in den meisten Fällen das violette Licht am stärksten oxydirend ein; Farbstoffe werden von jenen Lichtstrahlen am kräftigsten oxydirt, welche sie absorbiren.

---

[1]) l. c. S. 28 u. Beibl. zu Wied. A. **4.** 472 (1880).

[2]) Ueber die Anwendungen, welche die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze gefunden hat, vergl. besonders die Lehrbücher der Photographie von Eder (Halle 1884 und 1885) und H. W. Vogel (Berlin 1878, Ergänzung 1883).

4. Nicht nur die Absorption der Lichtstrahlen durch den belichteten Körper selber, sondern auch die Absorption beigemengter Stoffe spielt häufig eine wichtige Rolle, indem die Lichtempfindlichkeit des ersteren für jene Strahlen, welche die letzteren absorbiren, gesteigert werden kann. (Optische Sensibilisation.)

5. Eine dem lichtempfindlichen Körper beigemengte Substanz, welche einen der bei der photochemischen Reaktion entstehenden Produkte (Sauerstoff, Brom, Jod etc.) bindet, befördert dadurch, dass sie die Rückbildung unmöglich macht, die Reaktionsgeschwindigkeit, was als eine Folgerung aus dem Gesetze der Massenwirkung angesehen werden kann. (Chemische Sensibilisation.)

Aktinometrie. Die Wirkung des Lichtes auf ein chemisches System ist um so grösser, je intensiver die Aetherschwingungen sind, deren Einfluss es unterliegt; in der messenden Verfolgung eines beliebigen photochemischen Prozesses besitzt man also ein Mittel zur Intensitätsbestimmung der chemisch wirksamen Strahlen. Die Apparate, welche zur Messung der photochemischen Lichtintensität konstruirt sind und sämmtlich auf der Beobachtung der Veränderungen beruhen, die irgend eine lichtempfindliche Substanz unter dem Einfluss der Aetherschwingungen erfährt, nennt man Aktinometer; da alle bisher empirisch gefundenen Gesetze der Photochemie mit ihrer Hülfe gewonnen sind, wird im Folgenden die Aufzählung der wichtigsten erfolgen.

Vorher jedoch sei eine allgemeine Bemerkung vorausgeschickt, welche die Verwerthung der Angaben eines Aktinometers zu einem Schlusse auf die Intensität des wirkenden Lichtes betreffen. Die Angaben sämmtlicher Arten von Aktinometern sind durchaus individueller Natur; sie liefern in zweierlei Hinsicht nur relative Maasse der Lichtintensität, weil einerseits bei Anwendung der gleichen Lichtart der in jedem speziellen Falle hervorgerufene chemische Prozess ein nach Natur und Reaktionsgeschwindigkeit je nach der Beschaffenheit des der Lichtwirkung ausgesetzten Systems verschiedener ist, und weil andererseits bei Anwendung von aus Strahlen verschiedener Wellenlänge zusammengesetzten Lichtarten auch die Angaben des gleichen Aktinometers keineswegs der Lichtintensität proportional gehen, indem die einzelnen Lichtarten je nach ihrer Wellenlänge ganz verschieden wirken. Auch das Auge, dessen Reaktionsfähigkeit für Aetherschwingungen höchstwahrscheinlich auf photochemischen Prozessen beruht, welche von jenen erzeugt werden, ist ein Aktinometer individueller Natur; weder die photometrisch noch die mittelst der unten zu beschreibenden Aktinometer gemessenen Helligkeiten gehen unter einander oder mit der thermometrisch gemessenen Lichtintensität parallel, welche letztere als das absolute Maass der Strahlung angesehen zu werden pflegt. (Richtiger wäre es vielleicht, die freilich noch unbekannte Abnahme der freien Energie, welche mit dem Uebergange von strahlender Energie in Wärme verbunden ist, als Maass der Lichtintensität anzunehmen.)

Es hat sich jedoch ergeben, dass die Angaben einer Anzahl Aktinometer wenigstens annähernd einander proportional sind; während man aus den optisch-physiologischen Wirkungen zweier Lichtquellen

auch nicht annähernd einen Schluss auf ihre photochemische Wirksamkeit zu ziehen berechtigt ist, liefern z. B. das Chlorknallgas- und das Chlorsilberaktinometer wenigstens im Grossen und Ganzen entsprechende Angaben.

Chlorknallgasaktinometer. Dasselbe beruht auf der von Gay-Lussac und Thénard (1809) entdeckten Einwirkung des Lichtes auf die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff, welche bei intensivem Lichte mit einer zur Verpuffung führenden Geschwindigkeit, bei schwächerem jedoch stetig und allmählich vor sich geht; es wurde von Draper (1843) konstruirt und später von Bunsen und Roscoe[1]), welche die Abnahme eines unter konstantem Drucke eingeschlossenen und über Wasser befindlichen Volumens Chlorknallgas infolge Bildung von Salzsäure und ihrer Absorption durch das Wasser messend verfolgten, in eine zu exakten Bestimmungen geeignete Form gebracht. Da jedoch das Arbeiten mit diesem Apparate ungewöhnliche Anforderungen an Geduld und Geschicklichkeit stellt, so gingen Bunsen und Roscoe später zu dem Chlorsilberaktinometer[2]) über, bei dem die Zeit, deren es zur Schwärzung photographischen Papiers bis zu einer bestimmten Normalfarbe bedarf, als Maass der Lichtintensität dient.

Quecksilberoxalataktinometer. Eine Lösung von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat hält sich im Dunkeln beliebig lange unverändert, entwickelt aber im Lichte Kohlensäure und scheidet Quecksilberchlorür aus im Sinne der Gleichung

$$2HgCl_2 + C_2O_4(NH_4)_2 = Hg_2Cl_2 + 2CO_2 + NH_4Cl.$$

Als Maass der Lichtintensität kann entweder die in Freiheit gesetzte Menge Kohlensäure oder die ausgefällte Menge des Quecksilberchlorürs dienen; letztere Methode gibt sehr viel genauere Resultate. Man verwendet nach Eder[3]) passend eine Lösung, die durch Zusammengiessen von 2 Liter Wasser, in welchen 40 g Ammoniumoxalat, und von 1 Liter Wasser, in welchem 50 g Sublimat aufgelöst sind, entstanden ist und in einem Becherglas von etwa 100 ccm Inhalt sich befindet, welches allseitig lichtdicht verschlossen nur in seinem Deckel eine Oeffnung enthält. Da während der Belichtung sich die Konzentration der lichtempfindlichen Lösung ändert, so wächst die abgeschiedene Menge des Quecksilberchlorürs langsamer als der zugeführten Lichtenergie entspricht; es muss daher eine diesbezügliche Korrektion angebracht werden, deren Betrag der von Eder mitgetheilten Tabelle entnommen werden kann. Erhöhung der Temperatur begünstigt die Wirkung des Lichtes, was bei messenden Versuchen ebenfalls zu beachten ist. Der Apparat reagirt hauptsächlich auf die ultravioletten Strahlen.

An Stelle des Quecksilberoxalats kann in ähnlicher Weise auch oxalsaures Eisenoxyd oder Uranoxyd zur Verwendung kommen.

Elektrochemisches Aktinometer. Taucht man zwei chlorirte oder jodirte Silberelektroden in verdünnte Schwefelsäure, so wird, wie Becquerel (1839) entdeckte, zwischen ihnen eine elektromotorische

---

[1]) P. A. **96.** 96 u. 373; **100.** 43 u. 481; **101.** 255; **108.** 193.

[2]) P. A. **117.** 529; **124.** 353; **132.** 404. Ueber die zahlreichen Modifikationen, welche dasselbe erfahren hat, um es den Bedürfnissen der praktischen Photographie anzupassen, vergl. Eder, Handbuch der Photographie. I. S. 174 ff.

[3]) A. W. **80** (1879); Handbuch I. S. 169.

Kraft wirksam, solange man die eine Elektrode belichtet, und zwar fliesst der Strom in der Lösung von dem unbelichteten zum belichteten Pol. Die an einem empfindlichen Galvanometer abgelesene Stromstärke kann zur Bestimmung der Lichtintensität dienen. Die Angaben dieses Aktinometers gehen annähernd der photometrisch gemessenen Lichtintensität parallel [1]).

Photochemische Extinktion. Da chemisch wirksames Licht offenbar eine gewisse Arbeit leistet, so war zu erwarten, dass es unter sonst gleichen Bedingungen in höherem Grade absorbirt wird, wenn es einen chemischen Prozess hervorruft oder beschleunigt, als wenn dies nicht der Fall ist. In der That beobachteten Bunsen und Roscoe[2]), dass Licht, welches eine Schicht von Chlorknallgas passirt hat, in höherem Grade in seiner chemischen Wirksamkeit, die durch das Chlorknallgasphotometer gemessen wurde, geschwächt wird, als wenn es die gleiche Schicht reinen Chlors durchstrahlt und so keine Gelegenheit zur Bildung von Salzsäuregas findet. In beiden Fällen erfährt das Licht eine Schwächung durch das lichtabsorbirende Chlor (von der Absorption durch Wasserstoff kann abgesehen werden); während sie aber im ersten Falle auf die rein optische Absorption zurückzuführen und der Energieverlust des Lichtes demgemäss in der entwickelten Wärme wiederzufinden ist, wird im zweiten Falle ausserdem noch ein Bruchtheil zur Leistung chemischer Arbeit verbraucht, was eine stärkere Absorption bedingt. Dies Phänomen, welches höchstwahrscheinlich eine allgemeine Erscheinung und von hervorragendem Interesse für die Auffassungen ist, die man sich über den Mechanismus der chemischen Wirkungen des Lichtes bilden kann, wurde von Bunsen und Roscoe als „photochemische Extinktion“ bezeichnet.

Photochemische Induktion. Eine weitere sehr bemerkenswerthe Thatsache, deren Entdeckung man ebenfalls den klassischen Untersuchungen von Bunsen und Roscoe verdankt, ist die photochemische Induktion, worunter man die Erscheinung versteht, dass häufig das Licht anfänglich nur langsam wirkt und erst nach einiger Zeit zur vollen Wirksamkeit gelangt. So betrugen die beim Scheine einer konstant brennenden Petroleumlampe während einer Minute gebildeten Salzsäuremengen S, gemessen durch die Verschiebungen des Wasserfadens im Skalenrohr des Chlorknallgasaktinometers, bei den daneben stehenden Zeiten (Minuten):

t	S	t	S
1	0,0	7	14,6
2	1,6	8	29,2
3	0,5	9	31,1
4	0,0	10	30,4
5	0,5	11	32,4
6	2,1		

[1]) Vergl. auch Dewar, Proc. of Royal Soc. **27.** 187 (1878) und Egoroff. Beibl. z. Wied. A. 1879. S. 288.
[2]) P. A. **101.** 254 (1857).

Wie man sieht, wächst anfänglich die Wirkung, um nach etwa 9 Minuten konstant zu werden; erst nach dieser Zeit ist die gebildete Salzsäuremenge dem Produkte aus Zeit und Lichtintensität proportional und das Aktinometer demgemäss zu Messungen brauchbar. Ueberlässt man hierauf das Aktinometer einige Zeit im Dunkeln sich selbst, so bedarf es einer neuen, jedoch kürzeren Bestrahlung, um es wieder in den Zustand überzuführen, in welchem es dem Produkt aus Lichtintensität und Insolationsdauer proportionale Angaben liefert; erst wenn der Apparat etwa eine halbe Stunde im Dunkeln stand, verschwindet der Einfluss der vorhergehenden Belichtung völlig.

Neuerdings hat es Pringsheim [1]) wahrscheinlich gemacht, dass die Erscheinung der Induktion auf die Bildung einer Zwischenverbindung zurückzuführen sei. Die Thatsache, dass feuchtes Knallgas gegen Licht ausserordentlich viel empfindlicher ist wie trockenes, und dass äusserst sorgfältig getrocknetes Knallgas sogar nur schwierig selbst im intensiven Lichte zur Explosion zu bringen ist, legt die Vermuthung nahe, dass die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff unter dem Einflusse des Lichtes nicht direkt nach der Gleichung

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

vor sich gehe, sondern dass Zwischenverbindungen der reagirenden Stoffe mit Wasser bei dem Vorgange eine wesentliche Rolle spielen. Wenn auch über die Natur dieser Zwischenverbindungen, die sich jedenfalls nur in minimaler Menge bilden, schwer sichere Auskunft zu erhalten sein wird, so vermag man mittelst der Annahme allein, dass sie bei der Reaktion betheiligt sind und unter dem Einflusse des Lichtes entstehen, sich von der Erscheinung der Induktion Rechenschaft zu geben. Wenn z. B. das Chlor unter dem Einflusse des Lichtes auf Wasserdampf nach der Gleichung

$$\text{I.}\quad H_2O + Cl_2 = Cl_2O + H_2$$

einwirkt, und wenn in der zweiten Phase der Reaktion die entstandene Sauerstoffverbindung des Chlors wieder im Sinne der Gleichung

$$\text{II.}\quad 2H_2 + Cl_2O = H_2O + 2HCl$$

zerfällt, so erklärt sich einerseits die katalytische Wirkung des Wassers und andererseits die Erscheinung der Induktion; die Salzsäurebildung muss nämlich nach dieser Auffassung anfänglich zu klein sein, weil erst, nachdem der hypothetische Zwischenkörper in hinreichender Menge gebildet worden ist, die zweite Phase der Reaktion, die zur Salzsäurebildung führt, zur Geltung kommen kann. Der Zustand, in welchem das Knallgas sich befindet, nachdem es unter der Einwirkung des Lichtes das Stadium der Induktion überwunden hat, ist eben dadurch charakterisirt, dass hier die Konzentration des hypothetischen Zwischenkörpers stationär geworden ist, indem er in jedem Augenblick durch das Licht mit der gleichen Geschwindigkeit nach Gleichung I gebildet, wie nach Gleichung II zersetzt wird.

In den bekannten Thatsachen, dass schwach vorbelichtete photographische Platten in einen Zustand grösserer Empfindlichkeit gebracht

---

[1]) Wied. A. **32.** 384 (1887).

und dass im Einklange hiermit andererseits unterexponirte Platten durch schwache Nachbelichtung gekräftigt werden können, hat man aller Wahrscheinlichkeit nach der photochemischen Induktion des Chlorknallgases analoge Vorgänge zu erblicken; beide Erscheinungen sind nämlich dahin zu deuten, dass auch die photographische Lichtwirkung in den ersten Augenblicken der Bestrahlung relativ langsam erfolgt und dass es einiger Zeit bedarf, ehe der Zustand maximaler Empfindlichkeit erreicht ist.

Die latente Lichtwirkung der Silbersalze. Von hohem, theoretischem und praktischem Interesse ist die sogen. „latente Lichtwirkung" der Silbersalze (S. 350), welche zwar im Einzelnen noch vielfach Räthselhaftes bietet, in der Photographie jedoch seit Langem praktische Anwendung gefunden hat. Sämmtliche photographische Methoden, vom Positivverfahren Daguerre's bis zum Kollodiumemulsions- und dem gegenwärtig fast ausschliesslich angewendeten Gelatintrockenplattenverfahren, beruhen nämlich darauf, dass man das Licht nicht bis zur Erzeugung eines sichtbaren Bildes wirken lässt, sondern den Prozess weit früher abbricht und das Bild durch geeignete Behandlung der Platte im Dunkeln „entwickelt" oder „hervorruft"; die photographische Lichtwirkung besteht also nicht in einer merklichen stofflichen Veränderung der exponirten Platte, sondern sie erstreckt sich wesentlich nur darauf, dass die vom Lichte mehr oder weniger getroffenen Stellen der Platte bei nachfolgender Behandlung der letzteren mit entsprechend grösserer oder geringerer Geschwindigkeit reagiren. Indem die Einwirkung des „Entwickelers" oder „Hervorrufers" sichtbare Veränderungen erzeugt, erscheint ein Bild, und neben der richtigen Wahl der Expositionszeit besteht die Hauptkunst des Photographen darin, im richtigen Augenblick den Prozess der Entwickelung zu unterbrechen. Um das Bild haltbar zu machen, muss natürlich die vom Entwickeler noch nicht affizirte lichtempfindliche Substanz beseitigt werden (Fixirung); man bedient sich hierzu gewöhnlich geeigneter Lösungsmittel, durch welche man das unzersetzte Silbersalz entfernt.

Man unterscheidet zwischen der physikalischen und chemischen Entwickelung; erstere gelangt z. B. bei der Daguerreotypie zur Anwendung, welche darauf beruht, dass Quecksilberdampf sich am schnellsten auf denjenigen Stellen einer schwach oberflächlich jodirten Silberplatte niederschlägt, welche vom Lichte getroffen sind. Letztere finden wir bei dem modernen Verfahren, woselbst eine mit einer Gelatineschicht, in der Bromsilber suspendirt ist, überzogene Platte exponirt und hierauf mit einer reduzirenden Substanz (wässerige Lösung von Eisenoxalat, Hydrochinon, Pyrogallol etc.) behandelt wird; die Reaktionsgeschwindigkeit des chemischen Umsatzes (Ausscheidung von Silber) ist an den bestrahlten Stellen der Platte am grössten. Worin nun aber jene latente Lichtwirkung besteht, ist nicht sicher bekannt und wird auch aus dem Grunde nur äusserst schwierig zu entscheiden sein, weil die stoffliche Veränderung, welche eine photographische Platte durch die Aufnahme erfahren hat, so minimale Mengen der lichtempfindlichen Substanz betrifft, dass eine chemische Untersuchung ausgeschlossen erscheint. Vermuthlich bilden sich Spuren von Subjodiden und Subbromiden, welche den Prozess der Entwickelung „katalytisch" beschleunigen.

Sehr merkwürdig ist ferner die Entdeckung von H. W. Vogel (1878), wonach die photographischen Platten durch Beimengung geringer Mengen organischer Farbstoffe empfindlicher gemacht werden können (optische Sensibilisirung) und zwar häufig für die Lichtsorten, welche der Farbstoff absorbirt; man kann sich so nach Belieben z. B. roth- und gelbempfindliche Platten herstellen. Theoretisch vermag man sich von dieser Erscheinung bis jetzt in keiner Weise Rechenschaft zu geben; eine eingehende diesbezügliche Untersuchung von E. Vogel[1]) hat zu den Resultaten geführt, dass von den Eosinfarbstoffen Erythrosin und Dijodfluorescein am besten wirken, und dass im allgemeinen diejenigen Farbstoffe am besten sensibilisiren, welche selber am lichtempfindlichsten sind. Auffallender Weise wächst die sensibilisirende Wirkung mit Abnahme der Fluorescenz.

Gesetze der photochemischen Wirkung. Da zwischen den sichtbaren, den chemisch wirksamen und höchstwahrscheinlich auch den Strahlen sehr grosser Wellenlänge, welche durch elektrische Erschütterungen im Aether erzeugt werden können (Maxwell, Hertz), keine anderen wesentlichen Unterschiede bestehen als eben die Verschiedenheiten der Wellenlänge, und da sie sämmtlich als durch die Fortpflanzung von im Lichtäther erzeugten Störungen hervorgerufen angesehen werden müssen, so kann von vornherein darüber kein Zweifel sein, dass man die chemisch wirksamen Strahlen wie alle andern brechen, reflektiren und polarisiren kann, dass ihre Intensität mit der Entfernung von ihrem Entstehungspunkte (Lichtquelle) dem reziproken Werth des Quadrates der Entfernung proportional abnimmt, dass, wenn man in den Gang der Strahlen eine absorbirende Substanz einschaltet, ihre photochemische Wirkung nach den gleichen Gesetzen geschwächt wird wie ihre optische u. s. w. In der That hat die Prüfung dieser Gesetze die erwarteten Resultate gegeben[2]).

Eine reichhaltige Erfahrung ferner hat zu dem Ergebniss geführt, dass bei Belichtung eines photochemischen Systems die Wirkung nur durch die Zahl der Lichtschwingungen bedingt wird und davon unabhängig ist, in welcher Zeit die gleiche Anzahl gleichartiger Schwingungen dem Systeme zugeführt werden. Man spricht diesen Satz gewöhnlich dahin aus, dass bei Anwendung gleichartigen Lichtes die photochemische Wirkung nur von dem Produkte aus Intensität und Belichtungsdauer abhängig ist.

So konnten Bunsen und Roscoe[3]) auf das schärfste nachweisen, dass die Zeit, deren es zur Erzeugung der Normalfärbung ihres lichtempfindlichen Papiers bedurfte, der Anzahl Lichtwellen proportional war, welche das Papier in der Sek. trafen und durch Veränderung des Querschnittes der Oeffnung, durch welche Sonnenlicht eintrat, in genau bekannter Weise variirt wurde.

Wir werden ferner mit grosser Wahrscheinlichkeit vermuthen können, wenn auch die bisherige experimentelle Prüfung nur sehr

---

[1]) Wied. A. **43.** 449 (1891).
[2]) Vergl. insbesonders die Untersuchungen von Bunsen und Roscoe.
[3]) P. **117.** 536 (1882).

lückenhaft ist, dass für den chemischen Umsatz unter dem Einflusse des Lichtes die Gesetze der Massenwirkung erhalten bleiben.

Theorie der photochemischen Wirkung. Ueber den Mechanismus, vermöge dessen die Energie der Schwingungen des Lichtäthers zur Leistung chemischer Arbeit verwendet wird, können zur Zeit nur vage Vermuthungen geäussert werden, wenn auch in Anbetracht des Umstandes, dass im Sinne der neueren Anschauungen die Lichtschwingungen durch elektrische Erschütterungen erzeugt werden, die Vermuthung nahe liegt, dass man es bei der chemischen Wirkung des Lichtes mit Erscheinungen zu thun hat, welche denen der Bildung und Zersetzung chemischer Verbindungen unter dem Einflusse des galvanischen Stromes nicht allzu ferne stehen. Allein die Zeit, um von diesem Gesichtspunkte aus zu Hypothesen spezieller Natur überzugehen, dürfte nicht eher gekommen sein, als bis die Anschauungen über die Mechanik des Leuchtprozesses selber zu grösserer Klarheit und mit grösserem Erfolge durchgearbeitet sein werden.

Wohl aber dürften die Prinzipien gefunden sein, nach welchen die formale mathematische Beschreibung des Reaktionsverlaufes unter dem Einflusse des Lichtes im gegebenen Falle zu erfolgen hat. Betrachten wir etwa ein homogenes (flüssiges oder gasförmiges) System, in welchem eine Reaktion nach dem allgemeinen Schema S. 194 vor sich geht und die Reaktionsgeschwindigkeit demgemäss durch den Ausdruck

$$V = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots - k' c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \dots$$

gegeben ist; dann wird sich die Wirkung des Lichtes einfach darauf zurückführen lassen, dass die Geschwindigkeitskoeffizienten k und k' von der Lichtintensität abhängen, und es liegt die Annahme nahe, für die gewisse Erfahrungsthatsachen sprechen, dass die Aenderungen dieser Koeffizienten für Licht der gleichen Sorte seiner Intensität proportional erfolgen. Hierdurch ist in der That die mathematische Beschreibung der photochemischen Prozesse gegeben; nur ist bei Ausführung der Rechnung darauf zu achten, dass wegen der optischen und photochemischen Absorption der Lichtstrahlen die Lichtintensität im Systeme von Punkt zu Punkt variirt, und dass demgemäss k und k' Funktionen des Ortes werden. Dies aber bedingt als weitere Komplikation, dass infolge der wechselnden Reaktionsgeschwindigkeit Konzentrationsunterschiede im Systeme auftreten, die sich durch Diffusion ausgleichen werden, ein Punkt, welcher insbesondere für die Theorie der Flüssigkeitsaktinometer zu beachten sein wird.

Sehr einfach liegen die Verhältnisse, wenn man die Lichtintensität im Systeme als konstant ansehen darf und wenn ausserdem die Reaktion fast vollständig vor sich geht, so dass

$$k' = 0$$

gesetzt werden kann, welche Bedingungen bei Wittwer's [1]) Versuchen erfüllt waren, der die Geschwindigkeit der Einwirkung von in Lösung

[1]) P. A. **94.** 598 (1855).

befindlichem Chlor auf Wasser unter dem Einflusse des Lichtes untersuchte; in diesem speziellen Falle reduzirt sich die obige allgemeine Gleichung einfach auf

$$V = -\frac{dc}{dt} = kc,$$

in der c die Konzentration des Chlors bedeutet und die sich den Beobachtungen in der That recht gut anschliesst [1]).

Je nach der Aenderung, welche die Geschwindigkeitskoeffizienten der beiden entgegengesetzten Reaktionen erfahren, wird die Wirkung im Sinne oder gegen den Sinn der chemischen Kräfte erfolgen, welche bei der Reaktion thätig sind; im ersten Falle wird das Licht mehr auslösend wirksam sein, d. h. nur beschleunigend die Geschwindigkeit beeinflussen, mit welcher das System den Gleichgewichtszustand zu erreichen sucht; im zweiten Falle wird durch das Licht der Gleichgewichtszustand verschoben und somit eine Arbeit gegen die chemischen Kräfte geleistet werden.

Die Fragen, mit welchem Betrage in jedem einzelnen Falle das Licht im einen oder andern Sinne wirksam ist, harren noch grossentheils der Lösung; aber es kann keinem Zweifel unterworfen sein, dass eine ähnlich abschliessende Antwort, wie sie für die Probleme der Beziehung zwischen Wärme, elektrischer und chemischer Energie in den beiden voranstehenden Kapiteln dieses Buches sich hat erbringen lassen, auch für die Verwandlungsfähigkeit von strahlender Energie in chemische einen Erfolg von höchster Bedeutung und einen weiteren Schritt auf dem Wege bedeuten würde, welcher die theoretische Chemie einst befähigen wird, der Lehre von den stofflichen Veränderungen in der Natur, welche bisher das Interesse und die Arbeitskraft der Chemiker vorwiegend in Anspruch nahmen, eine Lehre der Wandlungen der Energie ebenbürtig an die Seite zu stellen.

---

[1]) Vergl. auch Lemoine, C. r. **112.** 936, 992, 1124 (1891).

Spezieller Theil.

Wasserstoff.

Hydrogenium.

H, AG. 1., MG. 2., W. 1.

Geschichtliches. Dass manche Metalle mit gewissen verd. Säuren eine brennbare Luftart entwickeln, war bereits Paracelsus im 16. Jahrh. bekannt, aber erst Cavendish unterschied dieselbe von andern brennbaren Gasen (1766) und zeigte in Gemeinschaft mit Watt, dass sie durch Verbrennung nur Wasser liefere (1781). 1783 wurde H von Lavoisier durch die Einwirkung von glühendem Fe auf Wasserdampf dargestellt. (Weiteres bei Wasser.)

Vorkommen. In vulkanischen Exhalationen (Bunsen, P. A. **83.** 197; J. **1852.** 847; Acosta, C. r. **36.** 779; St. Claire Deville und Leblanc, C. r. **47.** 317; St. Claire Deville, Leblanc und Fouqué, C. r. **55.** 75), in den gasigen Einschlüssen gewisser Salze in Stassfurt (Reichardt, P. A. [2] **103.** 347), in sehr komprimirtem Zustande, anscheinend neben CO und CH_4 im Steinsalze von Wieliczka (H. Rose, P. A. **48.** 353), im Meteoreisen von Lenarto (Graham, Proc. R. Soc. **15.** 502), Virginien (Mallet, Proc. R. Soc. **20.** 365), Laurens County in Süd-Carolina (J. **1886.** 2333).

Das Vorkommen in den bunten Stassfurter Salzen erklärt Precht (B. **1886.** 2326) durch die Annahme: $6 FeCl_2 + 3 H_2O = 2 Fe_2Cl_6 + Fe_2O_3 + 3 H_2$. Das im Salze von Wieliczka vorkommende Gas enthält nach Bunsen kein H, sondern CH_4 neben N, O, CO_2 (P. A. **83.** 197).

Das Vorkommen im thierischen Darme — neben andern Gasen — beruht auf Gährung der Nahrungsstoffe, wie ja auch ausserhalb des lebenden thierischen Organismus H bei den verschiedenartigsten Gährungen auftritt, so bei der Gährung der Cellulose (Tappeiner, B. **1883.** 1734) und der durch den Bacillus subtilis bewirkten Gährung des Glycerins und des Traubenzuckers (Vandervelde, H. **8.** 367).

Der bei der Fäulniss auftretende H übt ähnlich wie der von Pd occludirte kräftig reduzirende Wirkungen aus unter gleichzeitiger Umwandlung des gewöhnlichen (molekularen) in aktiven (atomistischen) O (Hoppe-Seyler, H. **2.** 1), oder wie der aus Natriumamalgam entwickelte, da er wie dieser Invertzucker zu Mannit, Indigblau zu Indigweiss, Nitrate zu Nitriten und NH_3 zu reduziren vermag, während er Sulfate unverändert lässt (Fitz, B. **1879.** 474).

Der im natürlichen Gase Pennsylvaniens nach Sadtler (Michaelis, I. **1878**) die gasförmigen Kohlenwasserstoffe begleitende H ist wie das Petroleum wahrscheinlich pyrogen bei hohem Drucke aus dem Fette einer vorweltlichen Fauna entstanden (Engler, B. **1888.** 1816). Spectroskopisch ist H auf der Sonne und den meisten Fixsternen nachgewiesen worden. Gebundener H ist ausser im H_2O in unzähligen mineralischen und organischen Verbindungen enthalten.

Darstellung im Kleinen und sonstige Bildungsweisen. 1. H_2O zerfällt durch Elektrolyse in H_2, das sich am —Pole, und O, das sich am +Pole ausscheidet. Für gasometrische Anwendung empfiehlt Bunsen (Gasometr. Methoden. Braunschweig 1857. 72) als besonders reinen H das Gas, welches durch Elektrolyse eines Gemenges von 10 Thln. H_2O mit 1 Thl. H_2SO_4 unter Anwendung von Zinkamalgam als + und Pt als —Elektrode, wobei O vom Zn konsumirt wird.

2. H_2O wird durch die meisten Metalle — ausgenommen Edel- und Halbedelmetalle — bei gewöhnlicher T. oder in der Hitze zersetzt, indem H und das entsprechende Oxyd oder Hydroxyd gebildet wird. Zu den bei gewöhnlicher T. auf reines H_2O rasch einwirkenden Metallen gehören die der Alkali- und Erdalkaligruppe. Die Umsetzung erfolgt mit K immer unter Entflammung und heftiger Explosion, mit blankem Na-Stücken von der Grösse höchstens einer Bohne zwar heftig, aber ohne Detonation. Das Na wird mit Hülfe eines Löffels aus Drahtgewebe rasch unter die Mündung einer mit H_2O gefüllten Glocke, die auf der Brücke einer pneumatischen Wanne steht, gebracht.

In Form der Amalgame wirken die Alkalimetalle auf H_2O in dem Maasse schwächer, als jene Hg-reicher sind. K kann nur in dieser Form angewendet werden (Berzelius, I. 147). Die Erdalkalimetalle wirken lebhaft, wenn auch weniger heftig als die Alkalimetalle (Davy, Phil. Trans. **1808.** 343; Matthiessen, A. **93.** 277; Crookes, Ch. N. **6.** 194; Bunsen und Matthiessen, A. **94.** 111; Davy, Gilb. **32.** 369; Bunsen und Matthiessen, A. **94.** 107). Aus den Metallen beider Gruppen entstehen hierbei die entsprechenden Metallhydroxyde. Mg beginnt aus reinem H_2O oberhalb 70° (Ditte, C. r. **73.** 108) H zu entwickeln. Zn wirkt erst bei schwacher Rothglut ein (Regnault, A. ch. [3] **43.** 477) unter Bildung von krystallisirtem ZnO. Fe zersetzt den Wasserdampf erst bei starker Glühhitze, indem es dabei oberflächlich in Fe_3O_4 umgewandelt wird. Lässt man Wasserdampf mit erhitztem Fe in geschlossenem Raume in Berührung, so stellt sich wegen der Umkehrbarkeit der Reaktion: $3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$ für jede T. von 150° an, wo die Einwirkung beginnt, ein Gleichgewichtszustand zwischen Fe, H, F_3O_4 und H_2O her, der um so rascher erreicht wird, je höher die T. (St. Claire Deville, C. r. **70.** 1105, 1201, **71.** 30, A. **157.** 71).

3. Einwirkung von HCl oder H_2SO_4 auf Zn oder Fe (HCl mit dem doppelten, H_2SO_4 mit dem achtfachen Vol. H_2O verd.). In den Laboratorien benutzt man meist Zn und H_2SO_4, welche, wenn rein wenigstens von Kohlenwasserstoffen freien H liefern (Viollette, C. r. **77.** 940), der bei genügend langer Dauer der Entwickelung auch frei von O erhalten werden kann (von der Pfordten, A. **234.** 257). Bei zu starker Konzentration oder Erhitzung der H_2SO_4 enthält das Gas

H_2S, ebenso, wenn das Metall ZnS oder die Säure SO_2 enthielt (Fordos und Gélis, Journ. de Pharm. **27.** 730; Kolbe, A. **119.** 174), das theilweise auch in den H übergehen kann. Bei Anwendung unreiner Materialien kann H noch enthalten: N_2O und NO aus nitroser H_2SO_4, PH_3 und AsH_3 aus dem As des Metalls oder der Säure, CO und CO_2, welche nach Morley (Am. **12.** 460) auch im reinsten käuflichen Zn occludirt enthalten sind, Kohlenwasserstoffe aus dem C des Zn, andere organische Substanzen, namentlich bei Anwendung von HCl, die solche enthält (Morley, l. c.), N und O aus der Luft. Nach Leeds (Am. **7.** 183) ist aus Zn und H_2SO_4 dargestellter H stets zinkhaltig (Zinkwasserstoff oder übergespritzte Tröpfchen der $ZnSO_4$-Lsg. ?); es brennt im Gegensatze zu reinem H blau und reduzirt Silberlösung. Brescius hatte schon früher einen Zinkgehalt ($ZnCl_2$?) nur in dem aus Zn und HCl, nicht aber in dem aus H_2SO_4 entwickelten Gase beobachtet (D. **186.** 226), ohne ihn durch Filtration dieses H über Baumwolle beseitigen zu können. Diese Verunreinigungen ertheilen dem aus Zn und den genannten Säuren dargestellten H einen unangenehmen Geruch. Der durch Fe gelieferte H enthält, namentlich bei Anwendung des kohlenstoffreichen Gusseisens, ein Gemenge von verschiedenen dampfförmigen Kohlenwasserstoffen in beträchtlicher Quantität und ist daher für die meisten Laboratoriumszwecke minder brauchbar. Näheres über diese CH-Verbindungen bei Williams, B. **1873.** 834.) Ausser den aufgezählten Körpern wurde in dem aus C-haltigem Zn wie in dem aus gewöhnlichem Fe entwickelten H eine flüchtige, weder durch KOH- noch durch $CuCl_2$-Lsg. absorbirbare, wahrscheinlich C-haltige Substanz aufgefunden (Hahn, A. **129.** 57 und Rundspaden, Gmelin-Kraut, 1872. I, **2.** 37). H von beiderlei Abstammung verliert den widrigen Geruch durch Holzkohle nach 24stündigem Stehen (Döbereiner, Schw. **3.** 377) oder schon beim blossen Ueberleiten über erbsengrosse Holzkohlenstücke (Stenhouse, A. **106.** 125). Auch beim Ueberleiten über KOH wird das Gas geruchlos und gleichzeitig von CO_2, SO_2 und H_2S befreit. Um auch AsH_3 und PH_3 zu entfernen, liess Berzelius den H ausserdem noch Röhren, die mit Sublimat getränkte Leinwand enthielten, passiren (Berzelius, I. 185). Dumas leitete H behufs vollkommener Reinigung nach einander über mit Bleinitrat und Silbersulfat befeuchtete Glasscherben, Kalilauge-Bimsstein, festes KOH, P_2O_5, wodurch in derselben Reihenfolge H_2S, AsH_3, CO_2, H_2O entfernt wurden. Donovan (A. ch. **21.** 375) entzieht CO_2, H_2S und SO_2 durch NH_3, AsH_3 und PH_3 durch rauchende HNO_3, schliesslich die Stickoxyde durch $FeSO_4$-Lsg. Bei Gegenwart von überschüssigem $CuSO_4$ in der auf das Zn einwirkenden verd. H_2SO_4 wird ein von H_2S freier H erhalten (J. Löwe, D. **211.** 193). Neutrale $KMnO_4$-Lsg. und darauffolgend KOH entfernen die H-Verbindungen von P, As, Sb und C (Schobig, J. pr. [2] **14.** 289); CuO beseitigt die H-Verbindungen von P, As, Sb, Si, S, Se, Cl, aber nicht die beigemengten Kohlenwasserstoffe (Lionet, C. r. **89.** 440). Habermann (Ch. Z. **13.** 314) befreit von AsH_3 durch J und darauffolgendes Waschen mit H_2O, von Kohlenwasserstoffen durch Ueberleiten über Paraffin: $AsH_3 + 3J_2 = AsJ_3 + 3HJ$. Endlich haben Varenne und Hebré (Bl. [2] **28.** 523) auf einander folgende Waschung mit $K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4$ und KOH vorgeschlagen. Am rationellsten benutzt man jedoch, wo es auf grosse Reinheit des H

ankommt, reines Zn und reine H_2SO_4. Sie wirken allerdings um so träger, je reiner sie sind, doch lässt sich die Gasentwickelung beschleunigen: durch Kontakt des Zn mit Pt, Zusatz von $PtCl_4$ (Millon, P. A. **66.** 449; Barreswill, C. r. **21.** 292; Gourdon, C. r. **76.** 1250) von geringen Mengen von Au-, Cu-, Ag-, Sn-, Sb-, Bi- und namentlich Co- oder Ni-Lsgn. Zusatz von $MgSO_4$, $MnSO_4$, $FeSO_4$ fördert, von K_2SO_4, Na_2SO_4, Al_2SO_4 hemmt die H-Entwickelung (Selmi, B. **1880.** 206). Durch starken Druck wird die H-Entwickelung gehemmt (Quincke, Ann. Phys. **160.** 118; Berthelot, C. r. **84.** 477).

4. Einwirkung von Zn auf starke Basen. $Zn + 2KOH = Zn(OK)_2 + H_2$. Die Reaktion wird durch Kontakt des Zn mit Fe gefördert (Runge, P. A. **16.** 130). Zinkstaub mit einem Gemenge von CaO und $Ca(OH)_2$ geglüht — technische Methode (Majert und Richter, Ch. C. **1880.** 880) — liefert H. Das CaO-$Ca(OH)_2$-Gemenge kann durch $Ba(OH)_2$ (Schwarz, B. **1886.** 1141) oder hydratisirten Zement, Thonerde, Bauxit oder Alkalialuminate in hydratischer Form ersetzt werden (Majert, Richter, l. c.), Jacoby (Ch. C. **1889.** 64) wendet Fe statt Zn an: $Fe + Ca(OH)_2 = FeO + CaO + H_2$.

5. Einwirkung von Zn auf Kupfervitriolkrystalle bei Gegenwart von H_2O unter gleichzeitiger Abscheidung von Cu und Bildung von basischem Zinksulfat (L. Meyer, B. **1876.** 512).

6. Zn entwickelt mit NH_4-Salzen — ausgenommen NH_4NO_3 — schon bei gewöhnlicher T., lebhafter bei 40° H (Lorin, C. r. **60.** 745), ebenso Mg, nur reichlicher, auch schon bei gewöhnlicher T.

7. Hg gibt unter gewöhnlichen Umständen mit HCl-Lsg. kein H, wohl aber kleine Mengen beim Erh. im geschlossenen Rohre auf möglichst hohe T. (Berthelot, C. r. **87.** 673).

8. $CO + H_2O = CO_2 + H_2$. Der Prozess erfolgt, jedoch unvollständig, durch elektr. Entladungen, nach ca. 30 Stunden vollständig durch Kontakt mit Pt-Schwamm (Maquenne, Bl. [2.] **39.** 308).

Die gebräuchlichen Apparate zur H-Entwickelung vermittelst Metall und Säure sind: die gewöhnliche Gasentwickelungsflasche mit Trichter- und Gasableitungsrohr, ein Paar Flaschen mit unterer Tubulatur und Kautschukverbindung, die eine, das Säurereservoir oben offen, die andere, das eigentliche Entwickelungsgefäss, oben mit Hahn versehen (Debray, D. **166.** 344) und der vielbenützte Kipp'sche Apparat. Um bei Anwendung des letzteren das lästige Hineinfallen von Zn infolge Zerbröckelns in die unterste Kugel zu verhüten, wendet Habermann (Ch. C. **1888.** 819) eine Zn-Sn-Legirung mit 84 % Zn an.

Nach welcher Methode und mit welchem Apparate H dargestellt wird, die Verunreinigung mit dem O und N der Luft ist nur durch andauernde Vorentwickelung des Gases, sehr gut passende Verschlüsse an den Apparaten, vollkommen dichte Verbindung der Gasleitungsröhren und Vermeidung längerer Kautschukschläuche zur Gasleitung zu verhindern. O kann nach von der Pfordten aus dem H durch eine Lsg. von Chromchlorür in HCl entfernt werden (A. **228.** 112), zur Beseitigung des N ist keine Methode bekannt. Der Nachweis des N im H gelingt spectroskopisch direkt bis zu 0,011 %, nach Absorption des weitaus grössten Theiles des H durch erhitztes CuO im Vakuum und Untersuchung des minimalen Gasrestes bis zu 0,001 % (Morley, Am. **12.** 460).

Technische Darstellung. 1. Einwirkung von HCl auf Fe und nachfolgende Regenerirung der Säure: I. $Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$; II. $3FeCl_2 + 4H_2O = Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$ (Konther, Ch. C. **1880.** 880).

2. Glühen von Zinkstaub oder Eisenfeile mit $Ca(OH)_2$ (s. o.).

3. Abwechselnde Einwirkung von CO und Wasserdampf auf glühende Eisenerze, wobei das erstere metallisches Fe, der letztere Fe_3O_4 und H bildet (Giffard, D. **207.** 259).

4. Einwirkung von glühender Kohle auf Wasserdampf. Als Produkte der sich hierbei nach und neben einander abspielenden Prozesse: $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$, $C + CO_2 = 2CO$ und $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ erhält man ein Gemenge von H, CO und CO_2, welch letzteres durch Kalk daraus entfernt werden kann (Gillard, Journ. Pharm. [3] 17. 105). Das schliesslich erhaltene Kohlenoxyd-Wasserstoffgemenge findet zu Heiz- und Beleuchtungszwecken immer ausgedehntere Anwendung. Da CO nur zum Theile auf Kosten der festen Kohle entsteht, ist es begreiflich, wenn Langlois (wahrscheinlich bei hoher T.) (A. ch. [3] **51.** 322) durch Verminderung der C-Schicht keine wesentliche Abnahme des CO bewirken konnte.

Die Reaktion zwischen C und H_2O beginnt bei 550°, die zwischen CO_2 und H_2 geht zu einem Zehntel des vollen Betrages erst oberhalb 900° vor sich (Naumann und Pistor, B. **1885.** 1647), beginnt allerdings schon bei 600°. Man kann daher durch entsprechende Temperaturregulirung den CO-Gehalt auf ein Minimum, jedoch niemals zum vollständigen Verschwinden bringen. In diesem Sinne ist die Beobachtung von Verver (L'éclairage au gaz à l'eau, Leyden, 1858) zu verstehen, dass das Wassergas bei geeigneter Zufuhr von Wasserdampf fast frei von CO erhalten werden kann. Denn der Dampf verhindert, in reichlichem Strome zugeführt, nicht nur den längeren Kontakt von C und CO_2, somit Bildung grösserer Mengen von CO aus dieser Quelle, sondern wirkt auch temperaturerniedrigend, insofern die Verbrennung von C zu CO_2 auf Kosten von H_2O von einer negativen Wärmetönung im Betrage von — 39780 cal. begleitet ist (Naumann und Pistor, l. c.). Andererseits lässt sich auch das CO_2 zwar durch Verlängerung der Kohlenschicht vermindern, aber nicht ganz beseitigen, weil sich zwischen den Reaktionen: $C + CO_2 = 2CO$, $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$ und bei hohen in der Nähe der Dissociationstemperatur des Wassers liegenden Wärmegraden auch $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ ein von T.- und Mengenverhältnissen der wirkenden Substanzen abhängiger Gleichgewichtszustand herstellt (Lang, „Gas“, **31.** 932, 967).

Der Prozess der Wassergasbildung ist ein endothermischer. Für je 1 g H werden 14795 cal. konsumirt. Es muss daher, damit nicht schliesslich infolge von Abkühlung die Reaktion zum Stillstande komme, von aussen Wärme zugeführt werden, entweder, indem man den Wasserdampf vor Eintritt in den Apparat überhitzt oder mit demselben gleichzeitig Luft zuführt, die durch Verbrennen von C zu CO Wärme produzirt, oder endlich, indem man abwechselnd Luft und Wasserdampf durch die glühende Kohle leitet. In ersterem Falle erhält man ein wasserstoffhaltiges Siemensgas (CO), in letzterem abwechselnd Siemens- und Wassergas. Zur Erzeugung von 1 cbm Wassergas = 0,5 cbm H + 0,5 cbm CO = 0,625 k CO und 0,0448 k H sind 0,403 k H_2O und 0,270 k C erforderlich. 1 cbm Wassergas erzeugt beim Verbrennen

332 Cal. d. h. Kilogrammcalorien und eine T. von 2800°. 1 kg Kohle, zur Erzeugung von Wassergas verwendet, lieferte in dem daraus entstandenen Wassergase 2800, im Siemensgase 7005 Cal. oder 86,7 % der disponiblen Wärmemenge (v. Langer, Wochenschr. d. öst. Ing.- u. Arch.-Ver. **12.** 26). Naumann (Die Heizungsfrage. Giessen 1881) berechnet den Heizwerth des Wassergases mit 92 % von dem der Kohle.

Ein bloss durch Wechselwirkung von C und H_2O erhaltenes und bloss mit Kalk gereinigtes Wassergas enthielt nach Rössler und Ehrlich (D. **263.** 108) 36 % H, 51 % CO, 7 % N, 4 % CO_2. Der grosse CO-Gehalt ist bei der hohen Verbrennungswärme dieses Bestandtheiles der Verwendung des Wassergases nicht abträglich, macht dasselbe aber bei Weitem giftiger als das Leuchtgas (Sedgwick und Nichols, Ch. Soc. Ind.-I. **4.** 620). Dies im Vereine mit der grossen Diffusionsfähigkeit und der Geruchlosigkeit dieses Gases macht seine Anwendung hygienisch bedenklich. Beladung mit riechenden Substanzen, um auf etwaiges Ausströmen aufmerksam zu machen, bietet nicht vollkommen genügende Abhülfe.

Wird das primär entstehende CO_2 beim Wassergasprozesse sofort etwa durch der Kohle beigemischtes CaO gebunden und dadurch seine Reduktion unmöglich gemacht (Tessié du Motay und Maréchal, Bl. 1868. **1.** 334), so gelangt man zu annähernd reinem H, da $C + CaO + 2H_2O = CaCO_3 + 2H_2$. Bei anderen Modifikationen des Verfahrens gewinnt man ein Gemenge von CO_2 und H, aus welchem ersteres durch Kalk entfernt wird, so wenn man nach Hembert und Henry (B. **18.** c. 656, C. r. **101.** 797) das noch nasse und CO enthaltende Wassergas durch eine zweite mit feuerfesten Materialien von grosser Oberfläche gefüllte und bis zur Dissociations-T. des H_2O erh. Retorte leitet, wobei sich der Prozess: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ abspielt. Nach Bauer setzt man (Ch. C. **1887.** 914) der Kohle Eisenoxyde zu, welche, theils durch die Kohle selbst, theils durch das CO zu Fe reduzirt, ihrerseits einen Theil des H_2O zersetzen derart, dass sie zwischen H_2O und C die Rolle eines O-Ueberträgers spielen. Pritschi und Beaufils (Ch. C. **1887.** 1393) entfernen das CO durch Cu_2Cl_2 und befreien dieses vermittelst des Vakuums vom aufgenommenen CO, um es wieder brauchbar zu machen. Die Bildung von Wassergas durch den elektrischen Flammenbogen (Lepsius, B. **23.** 1637) ist für die Technik selbstverständlich von keinem Belang. Ueber Wassergas siehe auch: Jacquelain (Bl. Soc. d'Encouragem. **1852.** 474), Deville (A. ch. [3] **61.** 135), Lang (B. **1878.** 1464), Naumann (Broschüre, Giessen 1881), F. Siemens (Ch. C. **1883.** 353). Beschreibung einer bestehenden Anlage (Ch. C. **1885.** 845 und D. **264.** 26), Lunge (Z. f. ang. Ch. **1888.** 664 und Ch. Ind. **10.** 170), F. Fischer (Z. ch. Ind. **1.** 147), preussischer Ministerialerlass (Z. f. Med.-Beamte, **2.** 251), Rose, A. B. Baird und M. B. Baird (Journ. Soc. chem. Ind. **9.** 486), Hart (Journ. Soc. chem. Ind. **9.** 486), Geitel (Glasers Ann. **1889.** 87).

Physikalische Eigenschaften. H ist, wenn rein, ein geruch-, farb- und geschmackloses Gas, nicht athembar, das Brennen nicht unterhaltend, aber selbst in Luft oder in O unter gewöhnlichem Drucke mit sehr wenig leuchtender Flamme brennbar. Von Regnault wurde durch Wägung eines und desselben luftleeren, einmal mit Luft und einmal mit H

gefüllten Ballons das SG. gegen Luft zu 0,06926 ermittelt (C. r. **20.** 975), ohne die Kompression des Ballons durch den äusseren Luftdruck zu berücksichtigen. Nach Einrechnung der diesbezüglichen Korrektur fand Crafts (C. r. **106.** 1662) 0,06949, vergl. Rayleigh (Ch. N. **57.** 72). Die Dichte ändert sich auch bei sehr hoher T. nicht, V. Meyer (B. **1880.** 2019, 401, 1); Ausdehnungskoeffizient = 0,0036562 (Jolly, P. A. **1874.** Jubelband 82). H folgt nicht vollkommen genau dem Mariotteschen Gesetze, denn das Produkt aus dem Vol. und dem zugehörigen Drucke — v p — ist mit variablem Drucke veränderlich. Nach Wroblewski (M. **9.** 1067) ist zwischen 16 und 70 Atm. bei $-182{,}446^0$ (im siedenden O): $v\,p = 0{,}332739 + 0{,}0002599317\,p + 0{,}000003091856\,p^2$, bei $-103{,}55^0$: $v\,p = 0{,}6187044 + 0{,}00087512\,p - 0{,}0000026916\,p^2$, bei 0^0: $v\,p = 0{,}997393 + 0{,}001308924\,p - 0{,}000004257472\,p^2$, bei $99{,}14^0$: $v\,p = 1{,}361299 + 0{,}001360051\,p - 0{,}000004099268\,p^2$ und allgemein $p = \frac{T}{273\,(v - 0{,}00111665)} - \frac{0{,}00051017}{1{,}003892^T \cdot v^2}$. Bei $-182{,}446^0$ nimmt v p mit steigendem Drucke erst ab, um von 14,4 Atm. an zu steigen. Aus der oben gegebenen allgemeinen Beziehung zwischen p, T und v ergibt sich durch zweimalige Differentiation $\frac{d\,p}{d\,v}$ und nach v, wenn von p $\frac{d^2\,p}{d\,v^2} = 0$, für die kritische T des H: $-240{,}4^0$, für den kritischen Druck: 13,3 Atm., für das kritische Vol.: 0,00335 und für die kritische Dichte 0,027. Nach Amagat (C. r. **75.** 479; **90.** 995) nimmt die Zusammendrückbarkeit des H mit steigender T. zu und nach Siljeström verhält sich H bei einzelnen Drucken so wie Luft bei Kompression (P. A. **151.** 451). Bei einem Drucke von 3 bis 6 mm gehorcht H dem Mariotte'schen Gesetze, denn $\frac{p\,v}{p\,v_1}$ weicht unter diesen Umständen von 1 nur um 0,001 bis 0,0028 ab (Amagat C. r. **95.** 281). Bei sehr hohem Drucke nimmt H nach Amagat (C. r. **107.** 522) ohne Berücksichtigung der Volumveränderung der Gefässe im Vergleiche zur ursprünglichen Raumerfüllung folgende Volumina ein:

Druck in Atm.	1000,	1500,	2000,	2500,	3000,
Vol.	0,001688	0,001344	0,001161	0,001047	0,000964.

Die Kompressionskoeffizienten sind bei excessiv hohen Drucken demnach von derselben Grössenordnung wie die der Flüss. Die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetze erklären sich nach Budde (J. pr. [2] **9.** 30) durch die merkliche Grösse des Radius der Elastizitätssphäre gegenüber der mittleren Weglänge der Mol. des H, von denen der erstere das 358fache der letzteren beträgt. Der Reibungskoeffizient beträgt, von O. E. Meyer (P. A. **143.** 14) aus den Schwingungen einer Scheibe und Pendelkugel abgeleitet, bei 18^0 0,439, wenn der des O = 1 gesetzt wird (vergl. Maxwell, Phil. Trans. **1866**).

Durch Kompression auf $^1/_{500}$ seines Vol. (Andrews, A. **123.** 27, **124.** 360) und unter 2790 Atm. bei ungenügender Abkühlung (Natterer, P. A. **94.** 436) konnte H nicht in flüssigen Zustand gebracht werden. Cailletet (C. r. **85.** 1270) sah das Gas in Form eines feinen

rasch verschwindenden Nebels sich verflüssigen, als er es von einem Drucke von 280 Atmosphären, unter dem es über Hg in einer engen Glasröhre eingeschlossen war, durch rasches Abfliessenlassen des Hg plötzlich entlastete. Die Angaben Pictet's (A. ch. [5] **13.** 145) bezüglich der Kondensation, der stahlblauen Farbe des flüssigen H und der Erstarrung desselben haben sich später als irrig erwiesen. Durch flüssigen im Vakuum siedenden N abgekühlt und rasch von 190 Atm. auf 1 Atm. gebracht, kondensirt sich H zu einer grauen, schaumartigen Masse, bei deren Entstehung die T. — 208 bis — 211^0 betrug. (Wroblewski, C. r. **100.** 979.) Nach Olszewski hingegen (C. r. **99.** 133, **101.** 238) kondensirt sich H, durch unter 4 mm siedende verflüssigte Luft auf — 220^0 abgekühlt, zu einer farblosen durchsichtigen Flüss., wenn man ihn von 180 bis auf 40 Atmosphären entlastet. Die Farblosigkeit des verflüssigten H geht auch aus der Farblosigkeit des bei — 223^0 verflüssigten Knallgases hervor.

Diffusionskoeffizient gegen O = 0,7086 $\frac{qcm}{sec}$ (Loschmidt, A. W. **61.** II. 367, **62.** II. 468.) Poröse Stoffe werden von H leicht durchdrungen. Die Permeabilität von rothglühendem Pt, Fe (Deville und Troost, C. r. **56.** 977, **57.** 894, 965, siehe auch Cailletet, C. r. **58.** 327, 1057, **60.** 344, **66.** 847) und Pd (Graham, Proc. R. Soc. **15.** 223. **16.** 429, **17.** 212, 500) beruht, wenn nicht auf der vergrösserten Porosität dieser Stoffe in der Hitze (Deville), auf ihrer Fähigkeit, H lose zu binden, zu occludiren, und bei höherer T. wieder zu entlassen (siehe Occlusion), vielleicht auf Beidem. Ein Platinrohr von 1,1 mm Wandstärke lässt bei heller Rothglut pro 1 qm in einer Minute 489,2 ccm H hindurchtreten. Durch die Wand eines im Kohlenfeuer rothglühenden Flintenlaufes geht nur H und nicht CO durch, wiewohl von letzterem in den Flammengasen weit mehr vorhanden ist (Cailletet). Fe scheint nach Cailletet sogar bei gewöhnlicher T. H durchzulassen, da Eisen- und Gussstahlblech bei entsprechend konstruirten Versuchen auch auf der mit Säuren nicht bedeckten Seite H entwickelte. 1 qm eines 0,3 mm wandstarken Palladiumbleches lässt bei Rothglut in der Minute 1017,54 ccm H durch; bei der T. des schmelzenden Au gehen pro Minute 3992,22 ccm durch 1 qm eines 1 mm dicken Palladiumbleches durch, welches bei 265^0 nur 327 ccm durchlässt. Schmiedeeisen erwies sich gegen H bei Rothglut 269mal mehr durchlässig als gegen CO, obzwar es von diesem bei Weitem mehr zu occludiren vermag. Graham erklärt diesen scheinbaren Widerspruch durch die Annahme, dass H auch im verdichteten und occludirten Zustande sehr viel rascher diffundire als CO und weist auf das ähnliche Verhalten des Kautschuks gegen CO_2 und H hin. Während er von ersterem 19,5mal so viel aufzunehmen vermag als vom H, lasse er bei 0,1 mm Dicke nur 2,5mal mehr CO_2 als H durch. Glas ist gegen H bei 1,5 mm Dicke vollkommen undurchdringlich (Quincke, P. A. **160.** 118).

100 Vol. H_2O lösen zwischen 0^0 und 20^0 unabhängig von der T. 1,93 Vol. H (Bunsen, Gasometr. Methoden. Braunschweig 1857. 154); nach Timofejew (O. **6.** 141) hingegen wird die Löslichkeit in H_2O zwischen 14^0 und 25,7^0 von der T. merklich beeinflusst: der Absorptionskoeffizient innerhalb dieser Grenzen = 0,021528 — 0,00019216 t + 0,000001728 t^2. Absorptionskoeffizient für Alk. zwischen 0^0 und 25^0

nach Carius (A. **94.** 131) = 0,06925 — 0,0001487 t + 0,000001 t^2; Timofejew (l. c.) gibt folgende Werthe an:

T.	0°	6,2°	13,4°	18,8°
Absorptionskoëffizient für Alk.	0,0676	0,0693	0,0705	0,0740.

Wie viele andere Gasarten wird auch H an der Oberfläche fester Körper verdichtet (adsorbirt). So verdichtet 1 qmm Glasoberfläche 0,00027 cmm H bei 0°, welche Menge durch Erhitzen auf 180° losgelöst werden kann (Chappuis, P. A. [2] **8.** 1, 671). Auf Oberflächenanziehung dürfte auch die Absorption von H durch Kohle zurückzuführen sein. 1 Vol. Cocoskohle absorbirt 4,4 Vol. H (Hunter, Soc. [2] **10.** 649); 1 ccm Buchsbaumkohle nimmt bei 14° eine durch 6,036 — 1,500 log p ausgedrückte Menge H auf (p = Druck) (Kayser, P. A. [2] **12.** 526); 4 ccm Holzkohle absorbiren bei 0° und 1800 mm Druck 47 ccm, bei 430 mm und 0° 6 ccm H, im Allgemeinen eine dem Drucke und der T. mit umgekehrtem Vorzeichen proportionale Menge. Von dieser mechanischen Absorption durch Flüss. und feste Körper verschieden ist die später zu behandelnde Occlusion des H durch gewisse Metalle.

Die Schallgeschwindigkeit in gasförmigem H beträgt 858 Fuss (Bender, B. **1873.** 665).

H leitet die Wärme 7mal besser als Luft oder 480mal schlechter als Fe (Stefan, A. W. II. **65.** 45); K_0 (Wärmeleitungsvermögen bei 0°) = 0,000319 $\frac{gm}{cm.\ sek.}$, K_{100} = 0,0003693 $\frac{gm}{cm.\ sek.}$ (Graetz, P. A. [2] **14.** 232); die Abkühlungsgeschwindigkeit bezogen auf die der Luft 7,093 bis 7,826 (Janssen, Ann. Phys. Beibl. **1879.** 701). Die spez. Wärme des gasförmigen H bei konstantem Drucke beträgt auf H_2O bezogen 3,4041, auf ein gleiches Vol. Luft bezogen, 0,2377 (Michaelis, 1878. I. 105). Das Verhältniss der spez. Wärme bei konstantem Drucke (C_p) und konstantem Vol. (C_v) : $\frac{C_p}{C_v}$ = 1,41 (Jamin und Richard, C. r. **71.** 336), 1,3852 (Röntgen, P. A. **148.** 580).

Für den Brechungsindex des gasförmigen H, N, N_C, N_E, N_G, für mittleres weisses Licht, für die Strahlen C, E, G des Sonnenspectrums findet Croullebois (A. ch. [4] **20.** 136) folgende Werthe: N = 1,000137, N_C = 1,000129, N_E = 0,000140, N_G = 0,000153, daraus nach $\Delta = \frac{N_E - N_C}{N_G - 1}$ das Dispersionsvermögen 0,1714. — Das Funkenspectrum des H besteht aus 4 hellen Linien, von denen eine rothe (H_α = der Fraunhofer'schen Linie C) und eine grünlichblaue (H_β = F Fraunhofers) besonders stark hervortreten. Die Linien H_γ, blauviolett, und H_δ, violett, koinzidiren mit den dunklen Linien G und h des Sonnenspectrums. Nach Angström betragen die Wellenlängen dieser 4 Linien in $\frac{1}{10^9}$ mm: H_α = 6562, H_β = 4861, H_γ = 4340, H_δ = 4101. Vogel (A. B. **1880.** 192) beobachtete in elektrolytisch dargestelltem H noch eine fünfte, mit der Fraunhofer'schen H' koincidirende Linie H_ε, die gewöhnlich mit H'' dem Ca zugeschrieben wird.

Die Heliumlinie D_3 ist nach Spée (P. A. [2] B. **4.** 614) identisch mit einer H-Linie, die bei sehr hoher T. beobachtet wurde. Ausser H_ε mit $\lambda = 3369$ fand er noch H_ξ 3387, H_η 3801, H_ϑ 3795, und H_λ 3769. Vergl. Lokyer (Proc. R. Soc. **39.** 31). Fievez (Phil. Mag. [5] **9.** 309). Wiedemann (P. A. [2] **10.** 202). Huggins (Phil. Trans. **171.** 669). Wüllner (P. A. [2] **14.** 354). Hasselberg (Mém. Acad. Petersburg. **30**). Nach Balmer gehorchen (P. A. [2] **25.** 80) die Wellenlängen der H-Linien der Regel $\lambda = \frac{m^2 h . 10^{-7}}{m^2 - 4}$ mm, worin m eine der natürlichen Zahlen 1, 2, 3, 4 . ., h eine Konstante — im Mittel 3645 — bedeuten. Bezüglich der Beziehungen der Linien des H- zu denen des H_2O-Spectrums und Rückschlüsse auf die Bestandtheile zweiter Ordnung, die den H nach der Formel $H = b . a_4$ zusammensetzen sollen, siehe Grünwald (Ch. N. **56.** 186). Die Linien des H-Spectrums verbreitern sich unter zunehmendem Drucke des Gases, zuerst H_γ, dann H_β, und gehen schliesslich unter 7 Atm. in ein kontinuirliches Spectrum über (E. Villari, Arch. ph. nat. **44.** 84 nach Rendiconti del Istituto Lombardo [2] **3.** fasc. 14 und 15). Nach Fievez (C. r. **92.** 521) ist die Linienverbreiterung nicht allein von der Druckveränderung abhängig, da sie auch durch Einschaltung von Kondensatoren hervorgebracht wird und die Linien in der Längsdurchsicht des kapillaren Theiles der Beobachtungsröhre verbreitert, im weiten Theile derselben Röhre aber schmal und scharf abgegrenzt erscheinen. Salet (A. ch. [4] **28.** 5) beobachtet Verbreiterung von H_β und H_γ durch T.-Erhöhung. (Vergl. Secchi C. r. **70.** 79). In Wüllners und Plückers zweitem, drittem und viertem H-Spectrum, welche im Gegensatze zum gewöhnlichen durch funkenlose Entladung entstehen sollen (P. A. **147.** 321), wurden theils die gewöhnlichen H-Linien, jedoch verbreitert (Angström, P. A. **144.** 300), theils Acetylen- theils S-Linien nachgewiesen; siehe auch Schuster (N. Arch. ph. nat. **45.** 414) und Hasselberg (N. Petersburg. Acad. Bll. **27.** 97), was schliesslich auch von Wüllner (P. A. [2] **14.** 355) zugegeben wird. Eine Tabelle der Linien im H-Spectrum, welches in Geissler'schen Röhren bei niederer T. erzeugt wurde, liegt von Smyth vor (P. A. [2] B. **7.** 286 und J. **1883.** 249).

Dielektrizitätskonstante = $1{,}000132^2$, auf galvanometrischem (Klemencic, A. W. II. **91.** 713, Ayrton und Perry, J. **1878.** 147), $1{,}000165^2$ auf elektrometrischem Wege gefunden, nach Boltzmann (A. W. II. **70.** 380) $1{,}000132^2$ bei 760 mm. — Der elektrische Funke schlägt bei 40 bis 50 Atm. durch H mit ungefähr 200mal grösserer Helligkeit durch als bei gewöhnlichem Drucke bei gleichzeitig sehr verringerter Schlagweite (Caillelet C. r. **74.** 1282). — Das elektromagnetische Rotationsvermögen für polarisirtes Licht beträgt, auf CS_2 bezogen, 0,000132 (Kundt und Röntgen, P. A. [2] **10.** 257).

Occlusion des H. Viele Metalle verbinden sich mit freiem, noch leichter mit nascirendem (elektrolytischem) H derart, dass sie ihn nur bei starkem Erhitzen im Vakuum abgeben, und dass zwar durch die H-Aufnahme ihr SG., ihre thermischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften mehr oder weniger modifizirt werden, ihr metallischer Charakter aber im Grossen und Ganzen erhalten bleibt. Graham hat diese Art der Bindung des H als Occlusion bezeichnet

und angenommen, dass der gewöhnliche H der Dampf eines sehr flüchtigen Metalls sei, welches mit andern Metallen unter gleichzeitiger Verdichtung Legirungen zu bilden vermöge. Diesen metallischen legirten (occludirten) verdichteten H bezeichnete er mit dem speziellen Namen Hydrogenium. Graham's diesbezügliche Untersuchungen (Phil. Mag. [4] **32.** 401, 503; **47.** 324; Proc. R. Soc. **15.** 223, 502; **16.** 429; **17.** 212, 500; C. r. **68.** 1511; P. A. **138.** 49; B. **2.** 42; Soc. [2] **7.** 419) bezogen sich vorwiegend auf Pd, welchem die Fähigkeit der H-Occlusion in besonders hohem Maasse zukommt. Pd-Folie, frisch im Vakuum ausgeglüht, nimmt schon bei gewöhnlicher T. 376 Vol., bei 90 bis 97° 643 Vol., bei 245° 526 Vol. des Gases auf. Pd-Folie aus geschmolzenem Metall occludirt nur 68 Vol., eine Ag-Pd-Legirung (5 : 4) 20,5 Vol. H. Pd-Schwamm occludirt mehr als Folie, elektrolytisch H-frei in Blättchen abgeschiedenes Pd, in H auf 100° erh. und darin erkaltet, hatte bei 11° und 756 mm Druck 982,14 Vol. = 723 Gew.-% oder 1,544 At. H für Pd_2 aufgenommen. Als negative Elektrode bei der Elektrolyse des H_2O angewendet, nimmt Pd besonders leicht H auf. Dasselbe Pd-Blech, das beim Erhitzen 90 Vol. H occludirt hatte, nahm bei der Elektrolyse von angesäuertem H_2O mit 6 Bunsen-Elementen 200,4 Vol. auf derart, dass sich anfänglich an der —Elektrode überhaupt kein Gas entwickelte. Ein —Pol aus Pd-Draht occludirte 935 Vol. H und verlängerte sich dabei um 1,6% seiner ursprünglichen Länge. Nach Austreibung des H durch Erhitzen betrug seine Länge 98,4% der anfänglichen, bei gleichzeitiger schwacher Verringerung seines SG. In einem anderen Falle betrug die durch Aufnahme von 956,3 Vol. H bewirkte Volumzunahme des Drahtes 9,827%. Oefter wiederholte Occlusion und Austreibung des H vermindert die Aufnahmefähigkeit des Pd für das Gas. Aus obiger Volumvergrösserung berechnete Graham als SG. des occludirten H 0,733, Dewar (N. Arch. ph. nat. **50.** 207) 0,62. Spez. Wärme des im Pd occludirten H je nach der Form des Pd und der aufgenommenen Menge Gas = 3,79 bis 5,88, Ausdehnungskoëffizient des im Maximum ges. Wasserstoff-Palladiums zwischen 0° und 50° ca. 0,000058, zwischen 0° und 80° ca. 0,000066 (Dewar l. c.). Minimalwerth der Wärmecapazität des an Pd gebundenen H = 5,88 nach Beketoff (B. **1879.** 686). Für sich diamagnetisch ist von Pd occludirter H stark magnetisch (Graham). Die Volumvergrösserung des elektrolytisch mit H beladenen Pd ist (Thoma, O., **3.** 69) nach allen Dimensionen proportional der aufgenommenen Menge des Gases. Der bis zu einer gewissen Grenze aufgenommene H ist fester gebunden als der jenseits derselben occludirte. Mit H übersättigtes Pd entwickelt nach Aufhören des Stromes spontan H. Jeder Stromstärke entspricht ein bestimmter Grad von Uebersättigung, der durch weiter fortgesetzte Elektrolyse nicht gesteigert werden kann. Die Volumvergrösserung des Pd wird vom Beginne der Uebersättigung an grösser als vor demselben. Der loser gebundene H besitzt demnach geringere Dichte als der fester gebundene. Bei Beladung durch einen Strom von 0,05 Ampère nahm Pd 860 Vol. dauernd auf und war noch mit 115 Vol. übersättigt. H verbreitet sich, wie schon Beetz (A. M. **1878.** 157) gefunden, im Pd durch einen der Hydrolyse ähnlichen Vorgang. Mit elektrolytisch erzeugtem Pd-Schwarz überzogenes Pd-Blech nimmt über 800 Vol. H auf, wovon es, in absol. Alk. oder Ae. gebracht, einen Theil entlässt,

den andern aber bei Aufbewahrung in demselben Gefässe sehr lange festhält. Aus der Flüss. gezogen und rasch mit Filtrirpapier abgetrocknet, wird dieses Wasserstoff-Palladium an der Luft blitzschnell unter Erglühen zu Pd oxydirt (Böttger, B. **1873.** 1396). Nach Graham ist im Wasserstoff-Palladium nicht eine eigentliche Verbindung der Elemente zu sehen, nach Troost und Hautefeuille (A. ch. [5] **2.** 273; C. r. **78.** 686; J. pr. [2] **9.** 199) liegt in dem bei 100° ges. Körper die Verbindung Pd_2H vor, charakterisirt, wie chemische Verbindungen fester Stoffe mit Gasen überhaupt, durch eine für eine jede bestimmte T. unveränderliche Dissociationsspannung. Was über dieses Verhältniss hinaus an H aufgenommen wird, ist nicht chemisch gebunden, weil bezüglich dieses Antheiles das Gesetz der Dissociationsspannung ungültig ist. Für je 1 g von Pd gebundenen H tritt eine Wärmetönung von + 4154 cal. auf (Favre, C. r. **68.** 1306); vergl. Moutier (C. r. 79. 1242). Lässt man die Absorption antheilweise vor sich gehen, so entspricht jedem Antheile gleiche Wärmetönung : Wärmetönung für 1 g H bei Aufnahme des ersten Antheiles 8938 cal., für dieselbe Menge bei Aufnahme des 17. Antheiles 9167 cal. (Favre, C. r. **77.** 649). Durch Absorption von H vermittelst Pd-Schwarz entsteht explosives Wasserstoff-Palladium.

Im Vakuum ausgeglühter Fe-Draht nahm bei dunkler Rothglut 0,46 Vol., Schmiedeeisen im Maximum 1 Vol. H auf. Eine Probe Nickeleisen vom Meteoriten von Lenarto mit 90,88 % Fe und 8,45 % Ni entwickelte beim Glühen 2,85 Vol. eines grösstentheils aus H bestehenden Gases (Graham), welches der Meteorit nur aus einer relativ sehr dichten H-Atmosphäre aufgenommen haben konnte. Nach Troost und Hautefeuille (C. r. **76.** 482, 562; D. **208.** 331) nahmen 55 ccm Roheisen von 800°, 44 ccm H von 760 mm auf, welcher bei derselben T. im trockenen Vakuum vollständig wieder entlassen wurde. 500 ccm Gussstahl nahmen unter denselben Umständen 6,4 ccm H auf; 500 ccm mit Holzkohle erblasenes Roheisen enthielten 16,7 ccm Gas, wovon 12,3 ccm H; eine Gussstahlprobe, frisch aus der Schmiede, enthielt in 500 ccm 2,2 ccm Gas, wovon 0,50 ccm H; dasselbe Vol. Schmiedeeisen wies 18,5 ccm Gas mit 4,4 ccm H auf. Fe als Kathode im Voltameter verwendet, nimmt merklich H auf und zeigt wie Pd die Erscheinung der Uebersättigung. Der Grad der Uebersättigung ist auch hier von der Stromstärke abhängig, und die Menge des vom mit H übersättigten Fe spontan entwickelten Gases ist der Fe-Oberfläche proportional (Thoma, O. **3.** 69). Nach Raoult nimmt Fe bei der Elektrolyse von H_2O 0,57 Vol. H auf (C. r. **69.** 826). Endlich nimmt Fe auch eine kleine Menge H auf, wenn es mit verdünnten, H entwickelnden Säuren in Berührung kommt (Thoma l. c.). Es wird dabei sehr zerbrechlich, wenn es nicht gleichzeitig mit Zinkamalgam in Berührung gehalten wird, in welch letzterem Falle die Oberfläche unversehrt bleibt. Diese Zerbrechlichkeit geht durch Glühen verloren, und hängt offenbar mit der H-Occlusion zusammen (Hughes, Ann. Phys. Beibl. **4.** 676).

Käufliches poröses Würfelnickel nimmt 165 Vol. elektrolytischen H auf, verliert ihn aber ausserhalb des Stromkreises im Verlaufe von 2 bis 3 Tagen (Raoult l. c.). — Elektrolytisch abgeschiedenes Zn occludirt nach Leeds (Am. Chem. **7.** 183) einige Hundertstel Prozent H, wie auch Williams (Ch. N. **52.** 205, 268) an Zn-Staub, der

längere Zeit feuchter Atmosphäre ausgesetzt war, einen H-Gehalt beobachtet hat.

Schwammiges Cu absorbirt in der Glühhitze 0,6, Cu-Draht 0,306 Vol.; bloss gesintertes aus Ag_2O reduzirtes Ag 0,907 bis 0,938 Vol., als Draht 0,211 Vol., Au 0,48 Vol. H (Graham). Lenz (Ch. C. **1870.** 190) fand in elektrolytisch abgeschiedenem Cu 4,4 Vol. H und im Allgemeinen die H-Menge abhängig von der Acidität und T. der Cu-Lsg. Vergl. Soret (C. r. **107.** 733).

Pt verhält sich je nach seinem physikalischen Zustande gegen H sehr verschieden. Nach Graham nimmt aus geschmolzenem Metall hergestellter Pt-Draht in der Rothglut 0,17, Pt-Schwarz 1,48, geschweisstes Pt 3,83 bis 5,53, Pt-Folie bei 230° 1,45, bei ca. 100° 0,76 Vol. H auf. 72 g Pt-Schwarz nahmen nach Berthelot (C. r. **94.** 1377) 0,0671 g bei der Erweichungs-T. des Glases auf; Pt-Schwamm absorbirt sein mehrfaches Vol. H, und behält davon, auf 200° erh. 1 Vol. Am meisten nimmt das durch Ameisensäure reducirte Pt auf (Berthelot, A. Ch. [5] **30.** 519), indem Körper entstehen, für welche Berthelot die Zusammensetzung $Pt_{30}H_2$ und $Pt_{30}H_3$ berechnet. Die Wärmetönung bei Fixirung von elektrolytischem H durch Pt-Schwarz beträgt nach Favre (C. r. **78.** 1257) + 20000 cal. für je 1 g H und die Verbrennungswärme von je 1 g von Pt-Schwarz fixirtem H nach Berthelot 12 Cal. (= 12000 cal.). Die Verbrennungswärme des an durch Ameisensäure gefälltes Pt gebundenen H beträgt 14,2 Cal. pro 1 g (Berthelot) bei dem einen und 25,8 Cal. bei dem andern Pt-H, die Bildungswärme von $Pt_{30}H_3$ + 42,6 bezw. + 33,9 Cal. Die Vereinigung von Pt-Schwarz mit H ist in thermischer Beziehung von der des Pd mit H insofern wesentlich verschieden, als die Wärmetönung bei fraktionirter Occlusion beträchtlich abnimmt. Sie betrug nach Favre (C. r. **77.** 649 und **78.** 1257) für 1 g H des ersten Antheiles + 23075 des vierten + 13528 cal.

Dass die Alkalimetalle im geschmolzenen Zustande H aufzunehmen vermögen, wurde schon von Gay-Lussac und Thénard (Rech. phys. chim. **1.** 176) konstatirt. Nach Troost und Hautefeuille (A. ch. [5] **2.** 273) nimmt K das Gas erst oberhalb 200°, am besten bei 350 bis 400° auf. Das Produkt, K_2H, ist bei gewöhnlicher T. sehr brüchig, krystallinisch, im Korn und Glanz dem Silberamalgam ähnlich, in H und im Vakuum unverändert schmelzbar, an der Luft selbstentzündlich. Es beginnt, sich im Vakuum oberhalb 200°, zu zersetzen und fällt bei 430° der regelmässigen Dissociation anheim. In H beginnt die Dissociation bei 411°. Bei vollständiger Zersetzung liefert es 126 Vol. H statt der berechneten 124,6 Vol. — Die analoge Verbindung Na_2H bildet sich aus dem Metalle und H von gewöhnlichem Drucke bei 300 bis 421°, ist weich wie Na, wird in der Nähe des S. spröde und pulverisirbar, schmilzt leichter als Na, verändert sich an der Luft weniger leicht als K_2H, ist krystallinisch und silberweiss, im Vakuum oder in H unzersetzt schmelzbar, dissociirt regelmässig zw. 330 und 430°; SG. = 0,970. Dem im Na_2H gebundenen H kommt das SG. 0,63 zu. — Nach Moutier beträgt die Verbindungswärme von Na_2H bei 330° 13000 cal., die von K_2H bei 330° 9300 cal. (C. r. **79.** 1242).

Nach Seely (Ch. N. **21.** 265) ist Löw's (J. pr. [2] **1.** 207) „Wasserstoffamalgam“ bloss als ein H einschliessender Metallschaum anzusehen,

hauptsächlich wegen seiner grossen Zusammendrückbarkeit. Dieses sogen. Wasserstoffamalgam entsteht beim Schütteln von 1 bis 2%igem Zn-Amalgam mit 10%iger Lsg. von Platinchlorid unter guter Kühlung als schlammige, glanzlose Masse. Nach Behandlung mit verdünnter HCl und bis zum Aufhören der energischen H-Entwickelung wird es metallglänzend und butterweich. Frisch bereitet und mit H_2O erwärmt, liefert es 150 Vol. H, in Berührung mit Pt der Luft ausgesetzt, bildet es unter freiwilliger T.-Erhöhung H_2O. Es enthält ausser H und Hg auch Pt.

Chemisches Verhalten. Gasförmiger H ist bei gewöhnlicher T. indifferent. Ausser mit den aufgezählten Metallen, die ihn leicht occludiren, verbindet er sich unter gewöhnlichen Umständen mit keinem anderen Elemente und auch mit den erwähnten occludirenden Metallen leichter in der Hitze und im Entstehungszustande als bei niederer T. und als freies Element. Nur dem Cl gegenüber ist er unter Mitwirkung gewisser Lichtstrahlen mehr oder minder reaktiv (siehe Cl). Hingegen tritt er aktiv immer auf, wenn die Möglichkeit zur vorübergehenden Bildung vereinzelter H-At. gegeben ist, sei es, dass solche aus H-Verbindungen eben entbunden werden — nascirender H — sei es, dass eine — ihrem absoluten Betrage nach gewiss höchst minimale — Dissociation oder zum mindesten Lockerung bereits fertiger H-Mol. stattfindet, wie man dies für den unter der Einwirkung des elektrischen Effluviums oder der sichtbaren Funkenentladungen (Chabrier, C. r. **75.** 489; Donkin, R., Soc. Proc. **31.** 281), so wie hoher T. stehenden H vermuthen darf. Nascirender H verbindet sich relativ leicht mit O, S, Se, Te, Cl, Br, J, N, P, As, Sb, Si, sei es, dass diese Elemente als solche oder in Form gewisser Verbindungen zugegen sind. H wirkt in dieser Form als kräftiges Reduktionsmittel, wenn es auch vorläufig räthselhaft erscheint, dass das verschiedenen Quellen entstammende Element sich bei unterschiedlichen Reduktionsvorgängen nicht gleich verhält. So reduzirt der aus Natriumamalgam und einer Säure sich entwickelnde H Halogensilber nicht, im Gegensatze zu dem durch Elektrolyse oder aus Zn und Säure entstehenden, so werden Chlorate weder durch elektrolytischen, noch durch H aus Natriumamalgam, wohl aber durch den aus Zn und Säure nascirenden H in Chloride umgewandelt (Tommasi, Bl. [2] **38.** 148). Durch das elektrische Effluvium „aktiv" gemachter H verbindet sich direkt mit N (Chabrier, C. r. **75.** 484; Donkin, Proc. R. Soc. **21.** 281), ebenso, wenn in einem H- und N-Gemenge Funkenentladungen stattfinden (Regnault, Traité élém. d. chim.; vergl. Berthelot, A. ch. [5] **21.** 385, gewöhnlich Morren, J. **1859.** 34 zugeschrieben). Reaktiver als freier H, mitunter sogar in hohem Grade reaktionsfähig, ist der in Metallen occludirte H. So soll die Entflammung des Gases durch fein vertheiltes Pt nach Berthelot (A. ch. [5] **30.** 519) nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, die Folge des Vorhandenseins von auf dem Pt verdichteten O, sondern eine Wirkung des sich unter Wärmeentwickelung verdichtenden H auf den O der Atmosphäre sein (vergl. oben Böttger, Freiwilliges Erglühen von Wasserstoff-Palladium an der Luft). Hierher gehört auch die langsame Vereinigung von H mit O bei Gegenwart von Pd (Berliner, Wiedem. A. **35.** 781). Trotz der erwähnten Indifferenz des freien H bei gewöhnlicher

T. gegenüber anderen Elementen wirkt er dennoch auf die Lsg. von Substanzen, die leicht O oder Halogen abgeben, schon in der Kälte reduzirend ein. Auch in diesen Fällen wirkt occludirter und nascirender H energischer als der gewöhnliche. Freier H fällt aus einer verd. $AgNO_3$-Lsg. nur Ag, während in konz. Lsg. daneben $AgNO_2$ entsteht, reduzirt $PtCl_4$- und $AuCl_3$-Lsg. und wandelt $Cu(NO_3)_2$ in $Cu(NO_2)_2$ um (Russel, Soc. [2] **12.** 3). Die Ausscheidung des Ag findet proportional der Zeit statt und unter Bildung freier Säure (Leeds, B. 1876. 1456) in 50%iger Silbernitrat-Lsg. sofort, in 5%iger nach einiger Zeit, und wird vollständig durch freie HNO_3, fast vollständig durch Salpeter verhindert (Reichardt, A. P. [3] **21.** 585). Nach Poleck und Thümmel soll sogar durch Einwirkung von H auf $AgNO_3$ neben Ag NH_3 entstehen (B. **1883.** 2435). Die Reduktion von $PtCl_4$ findet nach Pellet (C. r. **77.** 112) bloss durch AsH_3 enthaltenden H statt. Die Reduktion von $PdCl_2$ durch H findet wie durch CO schon bei gewöhnlicher T. statt (Fodor, Fr. **1883.** 81). Trockenes Palladiumoxydul wird unter freiwilligem Erglühen desoxydirt (Wöhler, A. **174.** 60). H wird durch $KMnO_4$, gleichgültig ob in saurer, neutraler oder alkalischer Lsg. allmählich, von Königswasser in zerstreutem Tageslichte, von CrO_3 bei gewöhnlicher T., von Fe_2Cl_6, $PtCl_4$, $FeCy_6K_3$, HNO_3 vom SG. 1,42, konz. H_2SO_4 und konz. HNO_3 gar nicht oxydirt (Wanklyn und Cooper, Phil. Mag. [5] **30.** 431). Die Gegenwart von elektrolytisch auf Pt-Blech ausgeschiedenem Pt verstärkt die Wirkung des freien H, vermuthlich infolge intermediär stattfindender Occlusion. Unter diesen Umständen werden konz. H_2SO_4, Permanganate, Ferricyankalium, Ferrisalze überhaupt, Mercurisalze reduzirt, während dies ohne die Gegenwart des Pt entweder nicht oder in geringem Maasse stattfindet. NO wird je nach der Menge des H zu N_2O, N, H_2NOH oder NH_3 reduzirt (Cooke, Ch. N. **58.** 103). Von Pd occludirter H wandelt Chlorate in Chloride, Nitrate in Nitrite, Ferricyan- in Ferrocyankalium, Nitrobenzol in Anilin, Indigo in Indigweiss, SO_2 in H_2S, Arsentrioxyd in As um (Gladstone und Tribe, Ch. N. **37.** 245). Selbst kompaktes Pt, aus den Lsgn. hervorragend, bewirkt die Reduktion von $Cu(NO_3)_2$ durch H und befördert die von Ag_2SO_4, während Bleisalze unverändert bleiben (Beketoff, C. r. **48.** 442). H-Amalgam reduzirt Fe_2Cl_6, Ferricyankalium und $KMnO_4$ (Löw l. c.).

Durch mässige T.-Erhöhung werden Reduktionen von Salz-Lsgn. vermittelst freien H, die bei gewöhnlicher T. unvollständig verlaufen, mitunter vollständig, so bei Wasserbadhitze die der Chlorverbindungen des Pt, Pd, Rh und Jr (Bunsen, A. **146.** 265). Ein förderndes Agens bei derartigen Reduktionen ist endlich die bloss mechanische Verdichtung des H. So wird durch H bei gewöhnlichem Drucke Mercuronitrat- und Sublimat-Lsg. nicht verändert, bei 100 Atm. daraus Metall abgeschieden. Aehnlich verhalten sich Chlorsilberammoniak- und Silbersulfat-Lsgn. (Gmelin-Kraut, 1872. I. [2] 41; vergl. Löwenthal, J. pr. **79.** 480). Die reduzirende Wirkung des freien H gegenüber vielen Oxyden, Halogenverbindungen u. s. w. nimmt selbstverständlich mit steigender T. bis zu einer gewissen Grenze zu, bleibt jedoch bei einigen dieser Verbindungen, z. B. den Oxyden der Alkalierdmetalle, dem Aluminiumoxyd u. s. w., auch bei den höchsten T. aus.

Die H-Verbindungen der Nichtmetalle sind meist gasförmig, doch mehr oder minder leicht kondensirbar, einige bei gewöhnlicher T. flüssig (H_2O, H_2O_2, HFl, H_2S_2, P_2H_4), selten fest (P_4H_2), die H-Verbindungen der Metalle durchwegs fest. Unter den H-Verbindungen befinden sich eine beträchtliche Zahl theils starker, theils schwacher Säuren, aber auch basische Körper (NH_3, PH_3) und indifferente Substanzen (H_2O, H_2O_2, H_2S_2, Kohlenwasserstoffe u. s. w.). Eine vollständige chemische Charakteristik des H ergibt sich aus den näheren Daten über seine Verbindungen.

Behufs Nachweises des freien und des gebundenen H wird er, so weit er nicht schon in dieser Form präexistirt, in sein einfachstes Oxyd, H_2O, übergeführt.

Die Existenz von Osanns (J. pr. **58.** 385; **61.** 500; **66.** 102; **69.** 1; **71.** 355; **78.** 93; **81.** 20; **92.** 210; Ch. C. **1858.** 679; **1859.** 372 u. s. w.) „Ozon-H" oder „aktivem H", der durch Elektrolyse von frisch destillirtem Nordhäuser Vitriolöl und H_2O entstehen soll und an welchem sein zum Husten reizender schwachsäuerlicher Geruch so wie insbesondere die stark reduzirenden Wirkungen gegen Ag_2SO_4, Fe_2Cl_6 u. s. w. charakteristisch sein sollen, ist durch Löwenthal (J. pr. **73.** 116) und namentlich Magnus (P. A. **104.** 555) widerlegt.

Anwendungen. H wurde 1783 zum erstenmal zur Füllung eines Luftballons verwendet, wurde aber später durch Leuchtgas ersetzt und erst in den letzten Jahren wieder zu Kriegszwecken in die Aëronautik eingeführt. In dem Brander'schen Feuerzeuge wurde H durch einen elektrischen Funken, in dem Döbereiner'schen durch Pt-Schwamm entzündet. Karburirter H wurde 1834 von Selligue in Paris, später von White als Beleuchtungsmittel versucht und diese Beleuchtungsart in Belgien unter dem Namen Système Leprince eingeführt. Gillard konstruirte 1846 ein Pt-H-Glühlicht. Diese Verwendungen konnten sich jedoch ebenso wie die Beleuchtung mittelst Knallgas-Glühlicht nach Tessié du Mothay (1867) auf die Dauer nicht behaupten. Seitdem das Wassergas angefangen hat, in der Technik sich einzubürgern, wurde dieses an Stelle des reinen H zur Beleuchtung mittelst Karburirung oder Inkandeszenz herangezogen. Fahnejelm verwendet zu seinem Glühlichte kammartig an einander gereihte Stifte, bestehend aus Magnesia und einem Gemenge dieser und der Zirkonerde, welche durch Wassergas in helles Weissglühen versetzt werden. Wassergas wird bereits vielfach zu Heizzwecken verwendet. Eine mit Luft angeblasene H-Flamme dient zum Löthen von Blei ohne fremdes Loth, namentlich in den Schwefelsäurefabriken.

Zeisel.

Sauerstoff.

Oxygenium.

O, AG. 15,96, W. 2.

O existirt in zwei allotropen Modifikationen als inaktiver O und als Ozon. Was man in neuerer Zeit unter aktivem O — nicht zu verwechseln mit Ozon — versteht, ist jener nicht fixirbare Zustand des Elementes, in welchem es, wie man annimmt, für eine unmessbar kleine Zeitdauer in Form einzelner At. auftritt, welche sofort, die in solchen Fällen immer vorhandenen, leicht oxydablen Substanzen oxydirend, ihre selbständige Existenz verlieren.

Inaktiver Sauerstoff.

O_2, MG. 31,92.

Geschichtliches. O wurde 1. August 1774 von Joseph Priestley durch Erhitzen von Quecksilberoxyd (Quecksilberkalk) dargestellt und von ihm als dephlogistisirte Luft angesehen, während er jenen Theil der atmosphärischen Luft, der im Betrage von ca. 0,8 des ursprünglichen Vol. nach darin stattgehabten Verbrennungen als das Brennen und die Respiration nicht unterhaltender Antheil verblieb, als phlogistisirte Luft bezeichnete (Priestley, Experiments and observations on different kinds of air, London 1775 bis 1777, **2.** 29, **3.** 1. — Exper. and Observ. relating to various branches of natural Philosophy, London 1779, **1.** 192). 1775 entdeckte, unabhängig von Priestley, C. W. Scheele dieselbe Methode der O-Darstellung und lehrte auch die Gewinnung von O durch Erhitzen von HNO_3, sowie von Braunstein und H_2SO_4 kennen (Scheele, Abhandl. von der Luft und dem Feuer, Upsala und Leipzig 1777, Cr. A. 1785, **2.** 229, 291). Er nannte das Gas Feuerluft. Feuerluft und Phlogiston sind nach ihm die Bestandtheile der Wärme. Von Condorcet stammt die Bezeichnung Lebensluft und von Lavoisier (Cr. J. **4.** 140, **5.** 125; Cr. A. 1786 bis 1791, System der antiphlogist. Chemie, deutsch von Hermstädt, Berlin 1803) der Name Oxygen, Säurebildner. Ohne seine Eigenart zu erkennen, stellte Hales 1727 O aus Mennige, Priestley 1771 aus Salpeter, Bayen 1774 aus Quecksilberoxyd her. Nach Duckworth

(Ch. N. **53.** 250) hatten die Chinesen noch vor Priestley Kenntniss vom O und der Zusammensetzung des H_2O.

Vorkommen. O bildet im freien Zustande als Gemengtheil der atmosphärischen Luft, gebunden, als Bestandtheil des H_2O und vieler anderer Oxyde, der Salze der sauerstoffhaltigen Säuren und zahlloser organischer Verbindungen einen Hauptbestandtheil der Erdmasse. Durch den Assimilationsprozess in der Pflanzenzelle gelangt freier O zur Ausscheidung. Hierzu ist in weitaus den meisten Fällen die Mitwirkung des Lichtes nothwendig. Das Maximum dieser Art von Lichtwirkung kommt den Strahlen der Region zwischen B und C, das Minimum den zwischen E und b des Sonnenspectrums liegenden Strahlengattungen zu. Ein zweites kleineres Maximum liegt zwischen b und F, Engelmann (J. **1882.** 1139). Es sind indes auch Fälle bekannt, wo die Ausscheidung von O durch die Pflanzenzelle nicht an die Wirkung sichtbarer Strahlen gebunden ist, so bei Bacterium photometricum und anderen Purpurbakterien (Engelmann, Bot. Z. **46.** 661, 677, 693, 709). Der von den Pflanzen ausgeschiedene O ist ozonfrei (Bellucci, B. **1873.** 756). Vereinzelt ist die Beobachtung von Geddes (C. r. **87.** 1095), dass grüne Plattwürmer im Sonnenlichte O ausscheiden (52 % O, wenig CO_2, Rest N).

Spectroskopisch ist die Gegenwart von O auch in der Sonne nachgewiesen worden (Young, Sill. Am. J. [3] **4.** 456. — Draper ibid. [3] **14.** 39, C. r. **85.** 613).

Darstellung und Bildungsweisen. 1. Erhitzen von $KClO_3$ (Wiederhold, P. A. **116.** 171, **118.** 186, J. **1862.** 76, **1863.** 157). a) $4KClO_3 = KCl + 3KClO_4$, b) $KClO_4 = KCl + 2O_2$. Die Gasentwickelung beginnt unter Teigigwerden des anfangs klar geschmolzenen Salzes oberhalb 350° und verläuft bei gesteigerter Erhitzung unter starkem Aufblähen der Masse sehr stürmisch. 100 g $KClO_3$ geben 39,1 g oder 27,8 l O. Die gläserne Entwickelungsretorte ist bloss zu 0,06 mit $KClO_3$ zu füllen (Bucholz, Schw. **6.** 219). Zusatz von gefälltem Fe_2O_3, von MnO_2, CuO, Platinschwarz und PbO_2 erniedrigt die Zersetzungs-T. des Chlorats in derselben Reihenfolge bis auf ca. 120°, 205°, 235°, 270°, 285°, wenn gleiche Gewichtsmengen dieser Körper und des $KClO_3$ angewendet werden (Wiederhold, P. A. **116.** 171, **118.** 186). Fe_2O_3, MnO_2, CuO bewirken spontanes Erglühen während der Zersetzung. Zusatz von NaCl oder KCl verlangsamt die O-Entwickelung und macht sie regelmässig (v. Babo, A. Suppl. II. 265; Landolt, Ch. Z. **3.** 273). Zweckmässige Gemenge sind: 2 Thle. $KClO_3$, 2 Thle. NaCl und 3 Thle. Fe_2O_3 oder 12 Thle. $KClO_3$, 6 Thle. NaCl und 1 Thl. MnO_2. Die beschleunigende Wirkung des Fe_2O_3 und MnO_2 beruht nach Krebs (Z. **1870.** 243) und Wiederhold (l. c.) darauf, dass die Partikelchen dieser Körper heisser werden als das $KClO_3$ und an dieses Wärme abgeben, nach Baudrimont die des CuO und MnO_2 (C. r. **73.** 254, Z. **1871.** 415) auf einer Kontaktwirkung bei gleichzeitiger Erniedrigung des S. von $KClO_3$ durch diese Oxyde, nach Warren die des MnO_2 auf vorübergehender Bildung von K_2MnO_4 (Ch. N. **58.** 247, vergl. Veley, Ch. N. **58.** 260 und Schönbein, J. pr. **65.** 96). Bourgoin und Debray wenden eine Mischung von gleichen Theilen Mn_3O_4, aus MnO_2 durch Glühen gewonnen, und $KClO_3$ an und heizen vermittelst Kohle von oben her (B. **1870.**

247); sie weisen auf die Explosionsgefahr bei zu geringem MnO_2-Zusatze hin. Löwe empfiehlt Zusatz eines gleichen Gewichtes MnO_2 zu dem vorher geschmolzen gewesenen $KClO_3$ (D. **211.** 194). Pollak und Wilde (Ch. Z. **12.** 755 und **13.** 264) erzielen eine gleichförmige Gasentwickelung durch einen Druckregulator, der auf die Heizflamme wirkt und seinerseits von dem im O-Generator herrschenden Gasdrucke regiert wird. Der aus $KClO_3$ entwickelte O enthält nach Marignac (A. **44.** 13) wenig Cl; nach Wagner (Fr. **1882.** 507) auch kleine Mengen CO_2, beide bedingt durch Gegenwart von organischer Substanz.

Der aus reinem Chlorat gewonnene O ist Cl-frei, das Gas enthält hingegen immer Cl, wenn dem $KClO_3$, MnO_2, PbO_2 oder $PbCrO_4$ zugesetzt wurde (Erdmann und Marchand, J. pr. **31.** 274, Vogel, Rep. Pharm. [3] **3.** 145, Poggendorf, P. A. **177.** 17, Chevreul, C. r. **29.** 296). Das Cl ist durch Waschen mit NaOH-Lsg. zu entfernen oder nach Löwe (P. A. [2] 176) durch Einhängen eines mit $Cu(OH)_2$ gefüllten Leinenbeutels ins H_2O-Reservoir des Gasbehälters. Marchattie (Ch. N. **31.** 238) berichtet über eine Explosion, hervorgerufen durch eine Verwechslung von MnO_2 mit Grauspiessglanz.

2. Durch Glühen von gewissen Metalloxyden und zwar a) der Oxyde der Edelmetalle und des Quecksilbers. HgO liefert bei Glühen in mit Lehm beschlagenen Retorten 7,4 % O nach: $2HgO = 2Hg + O_2$, b) der Hyperoxyde des Mn, Ba, Pb. $3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$; erfolgt bei heftiger Rothglut am besten in eisernen Gefässen; auch Mn_2O_3 liefert beim Glühen O unter Bildung von Manganoxyduloxyd: $3Mn_2O_3 = 2Mn_3O_4 + O$. Die Zersetzung des BaO_2 erfolgt entweder durch heftiges Glühen für sich oder nach Boussingault (A. ch. [3] **35.** 5) im Wasserdampfstrome bei Rothglut (vergl. Gondolo, C. r. **66.** 488). Weiteres bezüglich der BaO_2-Methode bei der techn. Darstellung des O. — $PbO_2 = PbO + O$ oder $3PbO_2 = Pb_3O_4 + O_2$.

3. Durch Glühen der Salze, namentlich der Alkalisalze gewisser leicht reduzirbarer O-Säuren, so des Salpeters, der hierbei nach: $KNO_3 = KNO_2 + O$ in Kaliumnitrit übergeht, durch Ueberhitzung aber leicht ein N-haltiges Gas liefert, ferner durch mässiges Erhitzen von $KMnO_4$, das dabei unter Abgabe von ca. 10 % O in Kaliummanganat, K_2MnO_4, und Manganoxyd umgewandelt wird.

4. Durch Erhitzen von MnO_2 mit dem gleichen Gewichte konz. H_2SO_4 schliesslich bis zum gelinden Glühen der Retorte, die zu Ende immer zerspringt, oder nach Winkler (J. pr. **98.** 340) durch Erhitzen von MnO_2 mit dem 3fachen an $NaHSO_4$, wobei die Retorte erhalten bleibt. Das Gas ist Cl-haltig, wenn eines der Ingredienzien Chloride oder HCl enthielt.

5. Durch Erhitzen von 3 Thln. Kaliumbichromat mit 4 Thln. konz. H_2SO_4 im Glaskolben, gut regulirbar: $K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O$ (Balmain, Pharm. J. **2.** 92).

6. 3 Mol. BaO_2 mit 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ und verd. H_2SO_4 liefert bei gewöhnlicher T. einen regelmässigen Strom von O (Robbins, P. A. **122.** 256).

7. BaO_2 und PbO_2 zu gleichen Theilen geben mit verd. HNO_3 bei gewöhnlicher T. eine regelmässige O-Entwickelung. Im Falle 6. und 7. entsteht vorerst aus BaO_2 und der Säure H_2O_2, welches durch CrO_3 beziehungsweise PbO_2 in H_2O und O zerlegt wird (siehe Wasserstoffsuperoxyd). Auf demselben Prinzipe beruht

8. die Methode von Neumann (B. **1887.** 1584), welche die Anwendung des Kipp'schen Apparates gestattet. Aus 2 Thln. BaO_2, 1 Thl. MnO_2 und 1 Thl. Gyps werden Würfel geformt, die im Kipp'schen Apparat mit HCl (SG. 1,12), welche mit ihrem gleichen Vol. H_2O verd. ist, zersetzt werden. So entwickelter O ist stets Cl-haltig. Die Neumann'sche Darstellung führt oft Explosionen herbei (Baumann, Z. f. angew. Ch. **90.** 79).

9. Statt BaO_2 und Säure wird direkt H_2O_2 angewendet. Nach Volhard (A. **253.** 246) lässt man im Kipp'schen Apparat Würfel aus gepresstem Chlorkalk mit ca. 3%igem H_2O_2 zusammentreffen, welches mit so viel HNO_3 oder HCl versetzt ist, dass die freien Basen des Chlorkalks neutralisirt werden können. Anderenfalls würde der aus Eisen- und Manganhydroxyden bestehende in die untere Kugel sinkende Schlamm das H_2O_2 bald nutzlos katalysiren. Die Entwickelung von O erfolgt nach: $CaO_2Cl_2 . CaCl_2 + 2H_2O_2 = 2CaCl_2 + 2O_2 + 2H_2O$. Zur Zersetzung von 300 g 35%igen Chlorkalks ist 1 l H_2O_2 von 2,88%, versetzt mit 73 ccm HNO_3 von SG. 1,365 oder 57 ccm roher HCl vom SG. 1,17 nothwendig. Statt dessen Würfel aus BaO_2 und Chlorkalk mit HCl zu zersetzen (vergl. Zinno, Ch. N. **36.** 168) ist weniger räthlich, wegen der stets stattfindenden Nachentwickelung von O, und weil diese Würfel sich nach einiger Zeit unter O-Entwickelung von selbst zersetzen. Nach Baumann (l. c.) vermeidet die Volhard'sche Methode die katalytische Zersetzung des H_2O_2 nicht vollständig. Er empfiehlt in die mittlere Kugel des Kipp'schen Apparates MnO_2 von 2 mm Korngrösse zu bringen und durch käufl. H_2O_2 mit 150 ccm konz. H_2SO_4 pro Liter zu zersetzen. Göhring (Ch. Z. **13.** 264) gewinnt O durch Einwirkung von schwach ammoniakalischem, 3%igem H_2O_2 auf eine 0,3%ige Lsg. von $KMnO_4$ und erhält 1 l O aus je 100 ccm H_2O_2. Kassner endlich (Ch. Z. **13.** 1302, 1338) stellt O durch Wechselwirkung von alkalischem H_2O_2 mit Ferridcyankalium dar: $Fe_2(CN)_{12}K_6 + 2KOH + H_2O_2 = Fe_2(CN)_{12}K_8 + 2H_2O + O_2$ und erhält so aus 100 ccm 3%igen H_2O_2 und 58 g Ferridcyankalium 2 l O. Durch Neutralisiren oder Ansäuern der Flüss. wird die Entwickelung sofort sistirt. Apparat hierzu siehe Gawalowski (Pharm. Ztg. **35.** 702). Statt freien Alkalis kann auch Alkalikarbonat angewendet werden oder statt alkalischen H_2O_2, BaO_2 und H_2O: $BaO_2 + Fe_2(CN)_{12}K_6 = Fe_2(CN)_{12}K_6Ba + O_2$ (Kassner, Z. f. angew. Ch. **1890.** 448).

10. Heisse Chlorkalk-Lsg. entwickelt in Berührung mit gefälltem MnO_2, CuO (Mitscherlich, **2.** 143), Co_2O_3, Ni_2O_3 (Fleitmann, A. **134.** 164, Böttger, J. pr. 309, 375) oder nach Zusatz einiger Tropfen einer Lsg. der betreffenden Metallnitrate ohne weitere Wärmezufuhr sehr reinen O. Die Chlorkalk-Lsg. soll, um nicht in lästiger Weise zu schäumen, klar sein, oder man erh. den dickflüssigen Chlorkalkbrei mit dem Nitrat unter Zusatz von Paraffin (Stolba, J. pr. **97.** 309), oder man leitet Cl in mit etwas Kobaltnitrat versetzte Kalkmilch (Winkler, J. pr. **98.** 340). Kalk kann durch Natronlauge ersetzt werden (Fleitmann). Denigès (Journ. Ph. Ch. [5] **19.** 303) lässt zu mit etwas $CuSO_4$ versetzter Natronlauge Br in der Kochhitze zutropfen und erhält so 90% der theoretischen Ausbeute an O: $NaOBr = NaBr + O$. Vergl. auch Bidet (Bl. [2] **45.** 81). Zur Erklärung der O-Bildung aus Chlorkalk, bezw. aus Natriumhypochlorit oder -Hypobromit wird angenommen, dass

die wirksamen Metalloxyde in labile, O-reichere Verbindungen übergehen, die sich in O und die ursprünglichen Oxyde zersetzen, worauf das Spiel vom Neuen beginnt, bis das Hypochlorit seinen ganzen O verloren hat (Winkler).

11. Man lässt konz. H_2SO_4 in Dampfform über glühende Kontaktflächen — Pt, Thonstücke — streichen: $H_2SO_4 = H_2O + SO_2 + O$, kondensirt das H_2O und die unverändert gebliebene H_2SO_4 und entfernt SO_2 durch Waschung mit H_2O und NaOH (Deville und Debray, C. r. **51.** 822; Winkler, D. **223.** 409). Zinksulfat liefert beim Glühen O.

12. Durch Elektrolyse a) von mit H_2SO_4 angesäuertem H_2O; so dargestellt ist der O ozonhaltig (Schönbein, 1840); b) von mit 10% H_2SO_4 versetzter $CuSO_4$-Lsg. mit möglichst grosser Cu-Platte als —, Pt-Blech als +Elektrode bei 15 bis 20°. Das auch hier auftretende O_3 wird durch Ueberleiten über MnO_2 entfernt (Hoffer, ungar. naturwissenschaftl. Ber. **1.** 8); c) von konz. H_2SO_4, wobei vorerst Ueberschwefelsäure (siehe diese) entsteht, die mehrere Tage hindurch beim Eintauchen von Pt O entwickelt (Gladstone und Tribe, Soc. **43.** 345).

13. Einwirkung von Cl auf Wasserdampf bei 120° (Müller, C. r. **40.** 906).

An die beschriebenen Darstellungsmethoden schliessen sich noch folgende Bildungsweisen an: Chlorwasser oder Lsgen. von Hypochloriten entwickeln mit Pt-Mohr und -Schwamm, Ir- und Rh-Pulver und namentlich mit Ru-Schwamm O, ebenso selbst verdünntere Jodsäurelsg. mit Pt-Mohr (Schönbein, J. pr. **98.** 76). Trockenes Cl tritt an die Stelle von freiwerdendem O im Silbersuperoxyd (Schiel, A. **132.** 322) und auch in anderen Metalloxyden, wenn sie im Cl-Strome erhitzt werden.

Technische Darstellung. 1. Zersetzung von H_2SO_4 in der Glühhitze (s. o.) oder Glühen von $ZnSO_4$, welches SO_3 bei einer T. entlässt, wo dies in SO_2 und O zerfällt. Auf derselben Grundlage ruht das von Hélouis besprochene Verfahren (B. **1882.** 1221), $CaSO_4$ mit SiO_2 zu glühen.

2. Websters Verfahren (Pepper, D. **167.** 39): Glühen von 1 Thl. $NaNO_3$ mit 2 Thln. rohem ZnO in eisernen mit Chamotte ausgesetzten Retorten liefert ein technisch brauchbares Gas mit 58% O-Gehalt.

3. Isolirung des Luftsauerstoffes. A) auf mechanischem Wege. a) Das Kohleverfahren von Montmagnon und de Laire (Bl. [2] **11.** 261). 100 Vol. frisch geglühter Holzkohle absorbiren aus der Luft 925 Vol. O und 705 Vol. N und geben beim Befeuchten 650 Vol. N und 350 Vol. O ab. Der Rest von 575 Vol. O mit 45 Vol. N wird durch Anwendung des Vakuums gewonnen. b) Benützung der ungleichen Löslichkeit von O und N in H_2O (Mallet, D. **199.** 112). Nach 8maliger Kompression über H_2O und jedesmaliger Beseitigung eines unabsorbirten N-reichen Restes erhält man schliesslich ein Gas mit 97,3% O und 2,7% N. Nach Hélouis gelangt man durch 3malige Absorption von Luft in 20%igem Glycerin zu 75%igem O, oder verwendet man als Absorptionsmittel Alk., Terpentin, Lsg. von Na_2HPO_4 (B. **1882.** 1221). c) Dialyse von Luft durch 4 Kautschukmembranen lässt hinter die letzte Membran 95%igen O treten. Die Membranen bestehen aus Taffet, der mit einer Lsg. von

50 g Kautschuk in einem Gemenge von 400 ccm CS_2, 20 ccm absol. Alk. und 10 ccm Ae. bestrichen und getrocknet wurde (Margis, Ch. C. **1882**. 697).

B) auf chemischem Wege. a) Das Manganatverfahren von Tessié du Mothay (D. **196**. 230). Ein Gemenge von MnO_2 und NaOH wird durch Glühen im Luftstrome in Natriummanganat umgewandelt: $MnO_2 + 2\,NaOH + O = Na_2MnO_4 + H_2O$. Durch Erhitzen im Wasserdampfstrom auf 450° kehrt sich die Reaktion um und so fort, beliebig oft. b) Kupferoxychloridverfahren von Mallet (C. r. **64**. 226; **66**. 349; D. **206**. 466). Mit Sand oder Thon gemengtes $CuCl_2$ wird, mit 20% H_2O befeuchtet, im Luftstrome bei 100 bis 200° in Cu_2OCl_2 und dieses durch Erhitzen auf 400° in Cu_2Cl_2 und O umgewandelt. Das Cu_2Cl_2 oxydirt sich bei Gegenwart von Wasserdampf ein wenig unter seiner Zersetzungs-T. rasch wieder zu Kupferoxychlorid, das von Neuem O liefert. c) Das BaO_2-Verfahren von Boussingault (A. ch. [3] **35**. 5; vergl. Gondolo, C. r. **66**. 488). Mit CaO oder MgO gemengter Aetzbaryt nimmt bei dunkler Rothglut aus darüber geleiteter feuchter Luft O auf, und das dadurch entstandene BaO_2 gibt bei heller Rothglut die Hälfte seines O wieder ab. 75 g Baryt liefern zwischen 4 und 5 l O. Statt bei heller Rothglut kann man das BaO_2 auch bei schwächerer Glut vermittelst Wasserdampf zersetzen. Noch zweckmässiger verfährt man nach Brin (Thorne, J. Soc. Chem. Ind. **8**. 82; Pharm. Ztg. Berlin, **34**. 665), indem man die Bildung, bezw. Regenerirung des BaO_2 durch Erhitzen in komprimirter Luft und seine Zersetzung nach Beseitigung des unabsorbirten N zwar bei derselben T., jedoch unter vermindertem Drucke bewerkstelligt.

Physikalische Eigenschaften. Farb- und geruchloses Gas, SG. 1,10563 (Regnault, C. r. **20**. 975), 1,1057 (Dumas und Boussingault), 1,10562 (Saussure), 1,1036 (Biot und Arago), 1·1026 (Berzelius und Dulong), mit Berücksichtigung des auf S. 367 Zeile 2 bis 4 von oben erwähnten Fehlers ist nach Crafts (C. r. **106**. 1662) SG. = 1,10562. 1 l O wiegt bei 0° und 760 mm bezogen auf die Breite von Berlin 1,43028 g. Jolly (Ann. Phys. **6**. 528) fand 1,429388 bezogen auf die Breite von Paris. Dichte gegen H = 15,884 (Lord Rayleigh, Ch. N. **57**. 73). Bei steigender Verdünnung fand Siljeström (P. A. **151**. 451, 573) die Elastizität höher, als sie nach dem Mariotte'schen Gesetze sein sollte, was von Mendelejeff (B. **1874**. 1339, 1455) bezweifelt wird. Die Grenzzahl für seine Dichte bei Kompression auf 0,09 Vol. ist nach Amagat (C. r. **100**. 633) grösser als 1,25. Nach Bohn (P. A. [2] **27**. 459) wird die Abhängigkeit zwischen Vol. und Druck oberhalb 0,7 mm ausgedrückt durch $K = (p + 0{,}109)\,v$, unterhalb 0,7 mm durch $K = (p + 0{,}07)\,v$. Das Gas erfährt daher beim Sinken des Druckes unter 0,7 mm eine Zustandsänderung, die beim Ansteigen des Druckes wieder rückgängig wird. Diffusionskoëff. gegen $CO_2 = 0{,}048723 \frac{\text{qm}}{\text{Stunde}}$ (v. Obermayer, A. W. II. **85**. 147, 748), gegen Luft $= 0{,}178 \frac{\text{qcm}}{\text{Sekunde}}$, gegen CO $= 0{,}187 \frac{\text{qcm}}{\text{Sekunde}}$ (von Obermayer, A. W. II. **87**. 188). Bei 4 bis 8 Atm. diffundirt O nicht durch Glas (Bartoli, G. **14**. 544), hingegen bei der T. des siedenden Cd durch Ag. Durch ein Silberrohr von 1 mm Wandstärke, welches von CO_2 durchströmt und von O umgeben war, gingen

pro $\frac{qm}{Stunde}$ 835 ccm O, bei luftleerem Rohr sogar 1700 ccm und bei 0,5 Wandstärke 3300 ccm hindurch (Troost, C. r. **98.** 1427). Die Durchlässigkeit des Ag gegen O beruht auf der Occlusion des Gases durch das Metall.

O verflüssigt sich unter gewöhnlichen Umständen noch nicht bei 1354 Atm. (Natterer, A. W. II. **12.** 199). Die Verflüssigung des O ist, jedoch ohne Erfolg, durch gleichzeitige Abkühlung und Kompression von Faraday versucht worden, welcher bis auf 58 Atm. und — 95° ging, und von Andrew's (A. **123.** 270; **124.** 360), welcher bei gleichzeitiger Abkühlung und Kompression auf 1/544 des ursprünglichen Vol. keine Verflüssigung beobachten konnte. Durch starken Druck und gleichzeitige starke Abkühlung wurde O verflüssigt (Cailletet, C. r. **85.** 1213, 1217 und Pictet, C. r. **85.** 1214), von Cailletet durch Abkühlung auf 29°, Kompression auf ca. 300 Atm. und rasche Expansion, wobei er als dichter Nebel gesehen wurde (16. Dezember 1877), von Pictet durch Abkühlung auf — 140° und gleichzeitige Kompression auf 300 Atm. Bei einem zweiten Versuche (Pictet, C. r. **85.** 1276) blieb das Manometer während der Verflüssigung auf 505 Atm. stehen, beim Oeffnen des tief gelegenen Ventils am Sauerstoffrezipienten trat das verflüssigte Gas in Form eines weissen mehrere Centimeter langen Flüssigkeitsstrahles aus. Pictet (C. r. **86.** 37) fand das SG. des flüssigen O = 1 in Uebereinstimmung mit einer von Dumas (C. r. **86.** 37) ausgesprochenen Vermuthung. In eine enge Röhre eingeschlossen, siedet das verflüssigte Gas unter dem Strahle des flüssigen Aethylens, demnach bei mindestens — 105° (Cailletet, C. r. **94.** 1224). Kritische T. liegt nach Sarrau's (C. r. **97.** 489) Berechnung bei — 105°, nach Wroblewski und Olszewski bei — 113°; dem entsprechend gelang es ihnen nicht, den O bei — 105°, wohl aber bei — 136°, der T. des im Vakuum siedenden Aethylens, zu verflüssigen. Sie fanden als kritischen Druck 50 Atm. und als wahrscheinliche Dichte bei — 130° 0,899 (A. ch. [2] **20.** 243; M. **4.** 337, 415; J. pr. [2] **28.** 57, 59; C. r. **96.** 1140, 1225, 1226); siehe auch Dewar (Ch. N. **51.** 27 und Phil. Mag. [5] **18.** 210) und Wroblewski (C. r. **99.** 136). Für das SG. des flüssigen O hat Olszewski (M. **5.** 124) nachstehende Werthe ermittelt:

SG.	0,7555,	0,8788,	0,8544,	0,8772,	0,8063,	0,8787
bei T.°	—129,57,	—139,29,	—137,46,	—139,85,	—134,43,	—139,19

daraus der Ausdehnungskoëff. 0,01706. Für den Sied. gibt Wroblewski (C. r. **98.** 304, 982) bei verschiedenen Drucken folgende Werthe:

Druck in Atm.	50,	27,02,	25,85,	24,4,	23,18,	22,2,	1
Sied.	—113,	—129,	—131,6,	—133,	—134,8,	—135,8,	—184°

und (C. r. **100.** 979) für 740 mm — 181,5°, für 20 mm — 200,4°. Als verbesserten Werth für die krit. T. gibt er (W. A. II. **90.** 667) — 118° und an derselben Stelle die Spannungskurve des flüssigen O zwischen — 123,7 und — 145,89° an:

T.	—123,7,	—125,4,	—127,1,	—128,6,	—129,0,	—130,1,
Druck in Atm.	43,56,	40,75,	38,68,	37,03,	36,61,	34,32,

T.	—132,6,	—133,2,	—136,8,	—138,7,	—140,46,	—141,58	—144,16,
Druck in Atm.	32,40,	31,68,	27,35,	25,04,	23,28,	20,63	18,22,

T.	— 145,2,	— 145,9.
Druck in Atm.	17,20,	16,37.

Für geringere Drucke fand er die nachstehenden Sied.:

Druck in mm	160,	68,	50,	40,	30,	20,
Sied.	— 190,	— 193,1,	— 196,2,	— 197,7,	— 198,7,	— 200,4 (noch flüssig).

Eine weitere Versuchsreihe (Wroblewski, C. r. **100.** 979) ergab folgende Werthe:

Tension in cm	74,	16,	14,	10,	9,	8,6,	8,4,	8,2,	7,8,	7,7,
—1. T.	181,5,	190,	190,05,	190,5,	190,8,	191,35,	191,6,	199,88,	192,13,	192,3.

Tension in cm	7,4,	7,1,	6,8,	6,4,	6,2,	6,0,	5,9,	5,8,	5,6,
—1. T.	192,53,	192,71,	193,1,	193,56,	194,2,	194,4,	195,13,	195,3,	195,49.

Tension in cm	5,4,	5,2,	5,0,	4,7,	4,4,	4,2,	4,0,	3,8,	3,6,	3,2,
—1. T.	195,5,	196,2,	196,3,	196,6,	197,5,	197,7,	198,	198,3,	198,7,	198,7.

Tension in cm	3,0,	2,8,	2,6,	2,2,	2,0,
T. — 1	199,25,	199,4,	199,4,	199,95,	200,4.

Beträchtlich niedrigere Werthe gibt Olszewski (C. r. **100.** 350) an, der T. mit dem H-Thermometer bestimmte im Gegensatze zu Wroblewski, der seine T.-Bestimmungen aus den beobachteten Werthen für den Leitungswiderstand eines Platindrahtes, der den zu bestimmenden T. ausgesetzt war, ableitete. Olszewski's Werthe sind:

Druck in cm	50,8,	49,7,	47,6,	46,7,	45,5,	43,	40,4,	38,1,	36,3,
T. — 1	118,8,	119,5,	120,7,	121,6,	122,6,	124,	125,6,	126,8,	128,0.

Druck in cm	34,4,	32,6,	13,7,	12,3,	10,24,	8,23,	6,23,	4,25,	2,16,
T. — 1	129,	130,3,	146,8,	148,6,	151,6,	155,6,	159,9,	166,1,	175,4.

Druck in cm	1,	0,9,	0,4
T. — 1	181,4,	211,5,	noch flüssig.

Der Letztere ermittelte für SG. bei — 181,4° (bestimmt mit dem H-Thermometer, welches Olszewski für richtiger hielt als Wroblewski's elektrische Methode) 1,124 (M. **8.** 73), SG. bei — 181,4° und 736 bis 747 mm Druck 1,110 bis 1,137 (A. Phys. Bbl. **10.** 686).

Absorption in Wasser (Bunsen, A. **93.** 20):

T.	0,	5,	10,	15,	20°,
Absorbirte Menge O in Vol. bezogen auf 100 Vol. H_2O	4,1,	3,6,	3,25,	2,99,	2,84.

Im Allgemeinen beträgt die bei t° absorbirte Menge O 0,04115 — 0,0010899 t + 0,000022563 t² für 1 Vol. H_2O (Bunsen und Pauli, A. **93.** 21). Die Volumzunahme des H_2O bei Absorption von 1 Vol. O beträgt nach Angström (P. A. [2] **15.** 297) 0,00115. Das Vol. O, welches mit Luft gesättigtes H_2O bei 760 mm enthält, ist nach Winkler (B. **1889.** 1764) gegeben durch 0,04890 — 0,0013413 t + 0,0000283 t² — 0,00000029534 t³. Alkohol absorbirt zwischen 0 und 24° unabhängig von T. 0,28397 Vol. O (Carius, A. **94.** 134). Nach Timofejew ist der Absorptionskoëff. von O gegen Alkohol 0,2337 — 0,00074688 t + 0,000003288 t² (O. **6.** 141). Einige Metalle absorbiren in geschmolzenem Zustande O, so Ag und Pt (Deville, C. r. **70.** 756, 287), ersteres ungefähr sein 10faches Vol. Beide entlassen den O während des Erstarrens unter Spratzen. Auch Zusatz von Au zum geschmolzenen Ag treibt den O unter starkem Schäumen aus (Levol, C. r. **35.** 63). Glühender Ag-Draht nimmt während des Erkaltens in O

0,45 Vol., Blattsilber 1,37 Vol., aus Ag_2O gewonnenes gesintertes Metall 6,15 bis 7,47 Vol. O auf (Graham, Phil. Mag. [4] **32.** 503). Die Absorption von O durch Pt gibt nach Berthelot (C. r. **94.** 1377) nur eine unbedeutende Wärmetönung und zwar: 117,6 g Pt-Schwamm 0,0083 Cal., 66,3 g Pt, durch Ameisensäure reduzirt, 0,0094 Cal., 72 g Pt-Schwarz, vorher erhitzt, 0,0053 Cal., 45,1 g Pt-Schwarz, bei niederer T. bereitet, mit H gesättigt und während einiger Zeit der Luft ausgesetzt, 0,018 Cal., 95,1 g Pt-Schwarz nach einmaligem Erhitzen auf 200° 0,0595 Cal., nach dreimaligem 0,0469, nach viermaligem 0,0125 Cal., nach fünfmaligem 0,0116 Cal. Die von Regnault behauptete Absorption des O durch Hg bei 110 bis 420 Atm. fand Amagat (C. r. **91.** 812) nicht bestätigt weder bei gewöhnlicher T. noch bei 100°. Bessemerstahl enthält nach Kern (Ch. N. **36.** 20) 0,025 bis 0,05 Vol. O eingeschlossen. 4 g Kohle absorbirten bei 0° und 1800 mm fast momentan 105 ccm O; bei T.-Zunahme nimmt die Menge des absorbirten O erst rascher, dann proportional der T.-Aenderung ab. Die zur Sättigung erforderliche Zeit wächst mit dem Drucke bei der nämlichen T. (Joulin, C. r. **90.** 741).

Schallgeschwindigkeit = 1040 Fuss (Bender, B. **1873.** 665).

Der Ausdehnungskoeff. (α) = 0,0036743 (Jolly, P. A. **1874.** [Jubel-Bd.] 82). α ist bis 1690° unveränderlich (Langer und V. Meyer, B. **1885.** 1501 und V. Meyer, B. **1880.** 2019, 401). Die spec. Wärme bei konstantem Druck, die des gleichen Gewichts $H_2O = 1$ gesetzt, beträgt = 0,2182, hingegen 0,2412, wenn die spez. Wärme des gleichen Vol. Luft mit 0,2377 angenommen wird. Das Verhältniss der spec. Wärme bei konstantem Druck zu der spez. Wärme bei konstantem Vol. $\frac{C_p}{C_v}$ = 1,4025 bei einem Drucke von 737,3 bis 315,9 mm und 20,6 bis 16,5° (Müller, P. A. [2] **18.** 94). Die Wärmekapazität ist nach Berthelot und Vieille (C. r. **98.** 770, 852) mit steigender T. nach der Formel $6,7 + 0,0016\,(t - 2800)$ veränderlich. Bei 2700° ist die Mol.- und Atom-Wärme des O identisch. Der Maximalwerth für die mittlere Mol.-Wärme bei konstantem Vol. beträgt bei 3100° 6,3, bei 3600° 7,3, bei 4400° 8,1, hingegen bei gewöhnlicher T. 4,8 unter Voraussetzung eines auch bei sehr hoher T. konstanten Ausdehnungskoeff. und der Gültigkeit des Mariotte'schen Gesetzes (Vieille, C. r. **96.** 1218, 1358). Mallard und Le Chatelier fanden (C. r. **93.** 1014) als Mol.-Wärme für O zwischen 0 und 2000° 7,5; dieser Werth ist bis 1600° konstant, steigt aber von da mit wachsender T. Clerk (Ch. N. **53.** 207) bestreitet die Veränderlichkeit der spez. Wärme von O bei hoher T. mit dem Einwurfe, dass bei der von Mallard und Chatelier angewendeten Explosionsmethode einer der Bestandtheile der explodirenden Gasmischung bei der hohen T. der Explosion dissociirt sein könnte.

Das O-Gas zeigt in 60 m langen Röhren bei 6 Atm. Druck ein Absorptionsspectrum, welches die Bande und die Doppellinien der Gruppe A und B des Sonnenspectrums enthält, während die Sonnenlinie α, obzwar wahrscheinlich dem O angehörend, im Absorptionsspectrum des O nicht sichtbar ist (Egoroff, C. r. **101.** 1143). Janssen (C. r. **101.** 649; **102.** 1352; Ch. N. **54.** 19) hat in stark verdichtetem O drei neue dunkle Absorptionsbanden und zwar nahe bei α in Roth, nahe bei D in Gelbgrün und die dritte in Blau be-

obachtet. Da sie bloss dem komprimirten O zukommen, fehlen sie im Sonnenspectrum auch bei Sonnenuntergang. Im Absorptionsspectrum des flüssigen O sah Olszewski (M. **8.** 73) zwei auffallende starke Linien in Orange und Gelb, coincidirend mit zwei schwächeren Linien im gewöhnlichen Sonnenspectrum und sich wie diese im Vierordt-schen Spectroskope zu Streifen erweiternd. Drummond'sches Licht ergab noch eine sehr schwache Absorption in Grün und eine weniger schwache in Blau, welch letztere im Sonnenspectrum nicht vorhanden sind. Für die Wellenlängen gibt er folgende Werthe: Streifen in Orange zwischen 634 und 622, in Gelb zwischen 581 und 573, in Grün 535, in Blau 481. Anscheinend dasselbe Spectrum haben Liveing und Dewar (Phil. Mag. [5] **26.** 286) an O von 165 cm Schichtenlänge und 85 Atm. Druck unter Anwendung von Bogenlicht beobachtet mit einem Streifen zwischen $\lambda = 636$ und $\lambda = 622,5$, der ein Intensitätsmaximum bei $\lambda = 630,5$ besitzt, einen zweiten Streifen zwischen $\lambda = 581$ und 578,5, eine Linie in Grün mit $\lambda = 535$ und einen Streifen in Blau zwischen 479,5 und 475. Bei Anwendung von Quarz als Röhrenverschluss und der photographischen Methode erwies sich das Gas noch für Strahlen von $\lambda = 274,5$, hingegen nicht mehr für solche von 266,4 als durchlässig. Bei 140 Atm. waren obige Banden intensiver und trat noch ein neuer Streifen in Indigo bei $\lambda = 447$ auf; die Strahlen jenseits 270,4 wurden vollständig absorbirt. Die Gruppe A war noch bei 20 Atm. sichtbar (vergl. Olszewski, P. A. [2] **33.** 570; Janssen, C. r. **106.** 1118). Bezüglich der Beziehungen des O-Spectrums zum Spectrum des Wasserdampfes und des H, sowie der aus diesen Beziehungen abgeleiteten Zusammensetzung des $O : H'(b_4[b_4 c_5]_5)$, wobei b identisch mit Helium, siehe Grünwald (Ch. N. **56.** 201, 223, 232, 186). Nach Wüllner (P. A. **147.** 321) zeigt das in Geisler'schen Röhren an dem negativen Pole auftretende Glimmlicht ein Bandenspectrum, welches wesentlich verschieden ist von demjenigen, das bei funkenloser Entladung zu beobachten ist. Bezüglich Photographie des O-Spectrums in Geisler'schen Röhren siehe Vogel (B. **1879.** 115). Das Emissionsspectrum des O, welches bei niederer T. entsteht, weist fünf Linien auf, von denen vier aus Gruppen von je drei bestehen, die fünfte einfach ist. Die zusammengesetzten coincidiren mit den doppelten bezw. dreifachen Linien in der Angström'schen Zeichnung des Sonnenspectrums, deren Zugehörigkeit zu Spectren irgend eines Elementes bis dahin noch nicht erkannt war (Smith, Phil. Mag. [5] **13.** 330) siehe auch Schuster (R. Soc. Proc. **27.** 383 und Paalzow, A. B. **1848.** 705). — Der Brechungsindex für mittleres weisses Licht $= 1,000270$, der für die Fraunhofer'sche Linie $C = 1,000255$, für $G = 1,000294$, für $E = 1,000315$; daraus das Dispersionsvermögen Δ nach der Formel $\Delta = \frac{N_G - N_C}{N_E - 1} = 0,2040$ (Croullebois, A. ch. [4] **20.** 136).

Der Widerstand gegen das Durchschlagen elektrischer Funken ist bei O grösser als bei CO_2, kleiner als bei H, N und Luft (Villari, N. Arch. ph. nat. [2] **44.** 85). Die elektromotorische Kraft von Zn gegen mit O beladene Kohle = 2,27 Daniel, von Kohle gegen mit O beladene Kohle 1,05 Daniel, von mit H beladener Kohle gegen mit O beladene 2,07 Daniel (Beetz, P. A. [2] **5.** 1).

O lenkt die Polarisationsebene polarisirten Lichtes im Sinne eines umfliessenden galvanischen Stromes ab (Kundt und Röntgen, P. A. [2] **8.** 278). Nach Becqerel (C. r. **90.** 1407) beträgt die direkt gefundene elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes bei 0° und 760 mm 5,96′, das Verhältniss zur Drehung des flüssigen CS_2 beträgt 0,000186, nach Kundt und Röntgen (P. A. [2] **10.** 257) 0,000109 bei 20° und 760 mm, bezogen auf CS_2 gleicher T.

Atomgewicht. Aus der Beobachtung von Gay-Lussac und Humboldt (Journ. phys. **50.**; Berzelius, **1.** 1181) folgt, dass H und O sich genau im Verhältnisse von 2 : 1 Vol. verbinden. Mit Hülfe der von Regnault ermittelten Dichte der beiden Elemente ergibt sich daraus als Verhältniss der AG. 1 : 15,96. Nach Berzelius und Dulong (A. ch. [2] **15.** 386) ergibt sich durch Reduktion von CuO mittelst H, Bestimmung des Gewichtsverlustes des ersteren und des entstandenen H_2O, das AG. des O = 16, nach demselben Prinzip, jedoch unter Anwendung vieler Kautelen nach Dumas (C. r. **14.** 537; A. ch. [3] 189; J. pr. **26.** 456; A. **44.** 211) 15,96 und mittelst des Dumas'schen Verfahrens nach Erdmann und Marchand (J. pr. **26.** 468) 15,96. Nach den Untersuchungen von Stas (Nouv. Rech. u. s. w. **1865.** 189, 193; Stas-Aronstein, Untersuch. u. s. w. 196 und 197) ergibt sich indirekt, dass das AG. des O den Werth 15,96 nicht übersteigen kann, den auch Meyer und Seubert in ihrer bekannten Zusammenstellung (Meyer und Seubert, Leipzig **1883**) als richtig annehmen. Neuere Untersuchungen machen es jedoch fast gewiss, dass das richtige AG. etwas kleiner sei. So fand Keiser (B. **1887.** 2333), indem er das H aus Palladiumwasserstoff entwickelte und vermittelst CuO oxydirte, einerseits aus dem Gewichtsverluste des Palladiumwasserstoffs und andererseits das gebildete H_2O bestimmte, als AG. des O 15,872, welchen Werth er später allerdings zu 15,9492 berichtigte, als dem Mittel von 10 Versuchen mit dem Maximum von 15,958 und dem Minimum 15,943. Cooke und Richards fanden 15,953 $\pm$ 0,0017 direkt und mit Berücksichtigung der von Lord Rayleigh als nothwendig erkannten Korrektion für die Kompression des evacuirten Ballons, in welchem sie den H wogen, 15,869; sie trieben vermittelst reinem N den gewogenen H aus dem Ballon über CuO, welches zuletzt in reinem N geglüht war, und wogen das durch $CaCl_2$, H_2SO_4 und P_2O_5 absorbirte H_2O. Der H wurde aus Zn und verd. HCl, aus Zinkamalgam mit Pt und HCl, aus Al und KOH entwickelt und besonders sorgfältig gereinigt (Am. **10.** 191). Eine Untersuchung von Noyes (Am. **11.** Nr. 3), welcher H vermittelst CuO oxydirte, den ganzen Apparat sammt dem darin absorbirten H_2O zurückwog und so aus der Gewichtszunahme den verbrauchten H, sodann durch Oxydation des reduzirten CuO und abermalige Wägung den O ermittelte, ergab im Mittel 15,856 $\pm$ 0,0028, ist jedoch nach Johnson mit zahlreichen Fehlern behaftet; in Fortsetzung seiner Versuche fand Noyes (Am. **12.** 441) nach derselben Methode als Mittel von 24 Versuchen 15,896, wovon 10 als Minimum 15,890, als Maximum 15,901 ergaben. Der H war elektrolytisch dargestellt und von O, O_3, H_2O_2, durch glühenden Pt-Asbest und Cu befreit und sodann durch Kalilauge, trockenes KOH, alkalische Bleilösung und P_2O_5 gereinigt. 60 l dieses H enthielten nur 2 ccm N und 9 l keine nachweisbaren Mengen CO_2. Nach Dit-

mar (Ch. Z. **14.** 197, 254) soll Dumas bei seiner Berechnung des AG. zwar das Gewicht des O, nicht aber das des H_2O auf den luftleeren Raum umgerechnet haben. Mit Berücksichtigung der bezüglichen Korrektion berechnet sich aus Dumas' Versuchen O = 15,767, nach Ditmar's eigenen O kleiner als 15,96. Ditmar's Behauptung dürfte mit Rücksicht darauf, dass Dumas selbst diesen Vorwurf gegen Berzelius erhoben hat, unrichtig sein. Lord Rayleigh (Ch. N. **59.** 147) findet für O den Werth 15,912 durch Wägung von H und O, Mischung, Hauptexplosion im Eudiometer, Nachexplosion des Restes und Bestimmung des Vol. und der Art des zurückbleibenden Gases, Berechnung seines Gewichtes, Subtraktion vom ursprünglichen Gewichte. Direkt gefunden 15,95 ± 0,03, mit Berücksichtigung des Fehlers von 0,4% wegen Vol.-Verminderung des Ballons beim Evacuiren O = 15,89. Clarke (Phil. Mag. [5] **12.** 101) berechnet für H = 1 O = 15,9633.

Werthigkeit. O wird fast allgemein als zweiwerthig angenommen, doch weist Thomsen (B. **1885.** 1088) auf die Möglichkeit eines höheren Werthes für die Valenz hin mit Rücksicht auf gewisse thermochemische Beobachtungen, welche zu H_4O_2 als Molekularformel des Wassers zu führen scheinen. Zu ähnlichen Schlüssen gelangt Raoult (A. ch. [6] **4.** 401) durch seine Studien über die Gefrierpunkterniedrigung des H_2O durch darin gelöste Substanzen. Meldola (Phil. Mag. **162.** 403) hält O für vierwerthig auf Grund der Existenz der von Friedl entdeckten Verbindung $(CH_3)_2O \cdot HCl$ und der Unlöslichkeit des Diazobenzol-β-Naphtols, denen er die Strukturformeln $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!O\!<\!\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}$, bezw. $C_6H_5N\!<\!\begin{matrix}N\\|\\O\end{matrix}\!>\!C_{10}H_6$ (mit O–H) zuschreibt. Dabei nimmt er allerdings an, dass sich $\equiv O - H$ nicht wie Hydroxyl verhalte, d. h. das H-At. darin nicht durch Metall ersetzbar sei. Vergl. auch Hayes (Phil. Mag. [5] **25.** 221).

Chemisches Verhalten. Selbst nicht brennbar, unterhält O das Brennen in weit stärkerem Maasse als Luft. Ein glimmender Spahn entflammt sich darin, brennender S und P fahren darin unter blendender Lichterscheinung zu brennen fort und selbst Metalle wie Fe verbrennen, genügend hoch erh. im O unter lebhafter Feuererscheinung. O verbindet sich direkt oder indirekt mit allen Elementen ausgenommen das Fl; mit einigen z. B. P und den Alkalimetallen rasch schon bei gewöhnlicher T., mit vielen ohne Wärmezufuhr, jedoch langsam und bloss oberflächlich, so mit den unedlen Schwermetallen. Die Verbindung eines Körpers mit O bezeichnet man als Verbrennung oder Oxydation, als Verbrennung im engeren Sinne dann, wenn die Vereinigung unter Feuererscheinung vor sich geht; nur selten erfolgt die Verbrennung ohne äussere Anregung; meist ist die Einwirkung mechanischer Kräfte, der Wärme, des Lichtes, der Elektrizität, Kompression oder Kontakt mit einer dritten Substanz z. B. Pt oder mit einer bereits im Oxydationsprozesse begriffenen Materie nothwendig. Die T., auf welche man einen Körper bringen muss, um ihn zu entflammen, die Entzündungs-T., ist nicht bei allen gleich. Sie beträgt beim P 60°, beim H in Luft 552°, in O je nach seiner Menge 530 bis 595° (Mallard und Le Chatelier Bl. [2] **39.** 2), für den Dampf von

CS_2 149°, während die Kohle erst bei Rothglut entzündet wird und die Halogene durch T.-Erhöhung allein nicht zur Verbindung mit O gebracht werden können. Oft beginnt die Oxydation freiwillig und wie immer unter Wärmeentwickelung bei gewöhnlicher T. und geht, indem die T. des in Oxydation begriffenen Körpers eben infolge der Oxydationswärme sich bis zum Entflammungspunkte steigert, in feurige Verbrennung über — Pyrophore. Zu den Pyrophoren gehören Pb und Fe, Cu und Ni in dem äusserst fein vertheilten Zustande, wie man sie durch Reduktion ihrer Oxyde bei möglichst niedriger T. erhält, ferner P. Hierher sind auch die Selbstentflammungen von fettigen Baumwoll- oder Wollabfällen, von nicht ganz trockenem, zu Haufen geschichtetem Heu und angehäuften pyrithaltigen Steinkohlen zu zählen, bei welchen in derselben Reihenfolge die freiwillige Oxydation des Oels, gewisser bei Gegenwart von Feuchtigkeit leicht veränderlicher Pflanzenstoffe und des Pyrits, FeS_2, der bei Gegenwart von H_2O und O sich relativ rasch zu $FeSO_4$ und H_2SO_4 oxydirt, die zur Entflammung nöthige Wärme liefert. Das Licht fördert in vielen Fällen die Oxydationsprozesse, so die Oxydation des As, des As_2O_3, die des Pb (OH_2) zu Mennige, des Pb S zu Pb SO_4 u. s. w. Bei der Entzündung vermittelst des elektrischen Funkens spielt gewiss die T.-Erhöhung in der Funkenstrecke eine Rolle. Auch die rasche Kompression des O-Gases ohne Kühlung scheint entzündend nur durch die damit verbundene Wärmeproduktion zu wirken (Frankland, A. **130.** 359; Thénard, A. ch. **44.** 181). Nach Davy vermag Pt durch Kontakt H, CO, Aethylen, Cyan, Blausäure und Kohlenwasserstoffe vorerst zur langsamen Verbrennung anzuregen, welche, hauptsächlich an der Oberfläche des Pt vor sich gehend, diese erw., wodurch die Oxydation beschleunigt und die Wärmeproduktion schliesslich bis zum Glühendwerden des Pt gesteigert wird, worauf unter günstigen Umständen Entflammung durch die ganze Masse oder Explosion eintreten kann. Besonders kommt diese Fähigkeit dem fein vertheilten Pt, dem Pt-Mohr und dem Pt-Schwamm, zu; kompaktes Pt, z. B. Pt-Draht, muss, um eine ähnliche Wirkung auszuüben, nach Erman auf ca. 50° erwärmt werden. Davy's Glühlampe (Erman, Abh. Acad. Berlin **1818** und **1819.** 368, Döbereiner, Schw. **34.** 91, **38.** 321, **39.** 159, **42.** 60, **63.** 465, Gilb. **74.** 269, Kastn. Arch. **2.** 225, Ueb. neuentd. höchst merkw. Eigensch. des Pt, Jena **1823**). Während man gewöhnlich diese Wirkung des Pt als die Folge der Verdichtung von O an seiner Oberfläche ansieht, ist Berthelot (siehe Seite 374) geneigt, wenigstens für die Entzündung von H, den umgekehrten Vorgang anzunehmen. Nach Dulong und Thénard (A. ch. **23.** 440, **24.** 380, Gilb. **76.** 83, Schw. **40.** 229, Gilb. **76.** 89, Kastn. Arch. **1.** 81) und Pleischl (Schw. **39.** 142, 201, 351), sowie Döbereiner (Schw. **34.** 91, 38, 321, **39.** 159. **42.** 60, **63.** 465. Kastn. Arch. **2.** 225, Ueber neuentd. höchst merkw. Eigensch. des Pt, Jena 1823) kommt diese Eigenschaft nicht bloss anderen Metallen wie Pd, Rh, Ir, Os, Au, Ag, Co, Ni, sondern auch einigen nicht metallischen Körpern von poröser Beschaffenheit wie Kohle, Bimsstein, gepulvertem Porzellan, Glas, Bergkrystall, Flussspath, zu, wenn sie auch bei weitem nicht so energisch wirken wie Pt. Bezüglich Kohle siehe auch Calvert (Soc. [2] **5.** 293). Auf die Anregung von Oxydationen durch bereits im Gang befindliche Oxydationsprozesse kommen wir beim aktiven O zurück. Ist durch

eines der genannten Agentien die lebhafte Oxydation an einer Stelle hervorgerufen worden, so reicht die an dieser Stelle produzirte Wärme hin, um den Prozess auch ohne äussere Energiezufuhr im Gange zu erhalten, es müsste denn sein, dass dem brennenden Körper Wärme entzogen wird (Davy'sche Sicherheitslampe).

Die rasche Verbrennung erfolgt entweder unter gleichzeitiger Flammenbildung oder blossem Erglühen, ersteres dann, wenn der verbrennliche Körper an und für sich oder in der Hitze gasförmig ist; eben die durch den Verbrennungsprozess glühend gemachte Gassäule bildet die Flamme. Die Grösse der Flamme wächst mit der zur Verbrennung des Gases erforderlichen O-Menge und mit der Verdünnung des O an sich oder durch indifferente, sei es chemisch verbundene, sei es beigemengte Bestandtheile. Die H-Flamme ist kleiner als die Flamme des Aethylens. Sie ist grösser in Luft als in reinem O, kleiner in N_2O als in Luft, entsprechend dem grösseren O-Reichthum des Stickoxyduls (vergl. Waldie, Phil. Mag. **13.** 86). Die Flamme ist je nach ihrer T. und je nach den darin befindlichen Stoffen verschieden gefärbt. (Mulder, Brandes Arch. **2.** 145. Hünefeld, Schw. **60.** 383, Mitscherlich, J. pr. **86.** 13, B. A. **121.** 459). Der eigentliche Verbrennungsprozess spielt sich bloss an der äusseren Begrenzung der Flamme ab, da wo der brennbare Dampf mit der Luft oder dem O in Berührung steht. An der Verbrennung ist der O ebensogut betheiligt wie der oxydable Körper — Umkehrung der Flamme, Kekulé (J. **1869.** 192), Thomsen (B. **1870.** 930), Heumann (Anl. z. Exper. Braunschweig 1876. 103), Himes (Ch. N. **24.** 81), Kemp (Journ. Pharm. **20,** 413), Schaffgotsch (B. A. **103.** 349). Während die gewöhnliche Flamme in ihrem Inneren unverbranntes Gas enthält, besteht der Kern der Flamme des O oder eines O-liefernden Körpers in einem brennbaren Medium aus O. Die Flamme von O in H ist grün auch bei vollständiger Reinheit der Materialien, die von O in CH_4 gelb. (Hess, B. A. **44.** 536.) Die Flamme von O in Aethylen ist innen dunkel, hierauf von einem sehr hellen und sehr heissen Mantel umgeben, nach aussen dunkelgelb und russbildend. Die Flamme von O in S-Dampf ist gelb, innen dunkel, aussen und an der Spitze roth. Die Flamme von Luft in gasförmigem S ist kleiner als die von O, innen dunkel, aussen blau, an der Spitze roth (Waldie l. c.). Die Löthrohrflamme ist wohl als eine doppelte anzusehen, aussen aus der gewöhnlichen von Gas in Luft, innen aus der umgekehrten. Die Flammen-T. in reinem O ist bei weitem höher als die in Luft, sowohl, weil wegen der rascheren Verbrennung und kleineren Flamme in ersterem Falle dieselbe Wärmemenge in kürzerer Zeit und in einem kleineren Raume produzirt wird, als auch, weil ein Theil der Wärme bei Verbrennungen in Luft zur Erwärmung des an dem Prozesse sonst nicht betheiligten N abgegeben wird. So beträgt die Flammen-T. des H nach Bunsen (B. A. **131.** 161) in der Luft 2024^0, im O 2844^0. Die Flammen-T. bei einem Verbrennungsprozesse, zu welchem O erst durch Zersetzung einer O-haltigen Verbindung durch die Hitze der Flamme geliefert werden muss, ist kleiner als bei der Verbrennung desselben brennbaren Körpers in freiem O. Denn der schliesslich erhaltene Wärmeeffekt besteht in diesem Falle aus der Differenz der Verbrennungswärme der brennenden und der Zersetzungswärme der O-liefernden Substanz. Von der Flam-

men-T. hinwiederum ist, wenn sonst die Bedingungen zur Bildung einer leuchtenden Flamme erfüllt sind, die Helligkeit der Flamme abhängig. Dies gilt auch von der Lichtemission von Körpern, welche zwar unter Licht- und Wärmeentwickelung aber ohne Flamme brennen. Je niedriger die T., um so röther und schwächer, je höher desto weisser und heller ist das ausgestrahlte Licht (Kirchhoff).

Die Leuchtkraft einer Flamme hängt in vielen Fällen davon ab, ob sich in derselben glühende Partikelchen fester Körper vorfinden oder nicht. Darum leuchtet die russabscheidende Flamme des Aethylens oder des Leuchtgases, während die Flamme des H, in welcher sich keine festen Partikelchen ausscheiden, unter gewöhnlichen Umständen nur ein äusserst schwaches Licht verbreitet. (Davy, Phil. Trans. **1817.** 45, 77). Bei den leuchtenden Flammen von Kohlenstoffverbindungen leuchtet der äussere Saum nicht, weil hier der glühende C zu gasförmigem CO_2 verbrennt und der innere Flammenkegel ist dunkel, weil hier die T. so niedrig ist, dass es zur Ausscheidung und zum Glühen von Kohle gar nicht kommen kann. Dass in diesem dunklen Flammenkern keine Verbrennung stattfinden kann, ist durch Davies (A. Phil. **25.** 447) gezeigt worden, welcher P im Innern einer Weingeistflamme zwar schmelzen aber nicht verbrennen, eine Kerzenflamme darin erlöschen sah, war aber auch schon vorher von Davy konstatirt worden. Mit Davy's Ansicht über das Leuchten der Flamme steht im Einklange, dass nur glühende feste Körper, keineswegs aber unter gewöhnlichen Umständen glühende Gase kontinuirliche Spectra liefern, wie wir solche an den leuchtenden Flammen von Kohlenstoffverbindungen wahrnehmen. Diese Theorie von Davy erklärt auch die Entleuchtung der Leuchtgasflamme beim Zumischen von Luft zum Gase vor der Verbrennung, wie dies beim Bunsen'schen Brenner stattfindet. Denn unter diesen Umständen kann es zur Bildung von festem C nicht kommen, da er noch vor seiner Ausscheidung in der Flamme zu CO verbrennt. Hingegen ist sie ungenügend zur Erklärung der Entleuchtung durch Beimischung indifferenter Gase: des N, des CO_2, des Wasserdampfes u. s. w. (Knapp, J. pr. [2] **1.** 425). Ebensowenig treffen für diesen Fall die Erklärungen von Stein (J. pr. [2] **9.** 180) und Blochmann (A. **168.** 355) zu, als ob durch die Verdünnung mit dem indifferenten Gase der Zutritt der Luft ins Innere der Flamme erleichtert und die Verbrennung daher vollkommener würde. Denn eine durch Luft oder CO_2 entleuchtete Flamme leuchtet wieder, wenn man die Brennerröhre zum Glühen bringt (Wibel, B. **1875.** 226). Nach Heumann sind (A. **181.** 129, **182.** 1, **183.** 102, **184.** 206) dreierlei Ursachen der Entleuchtung zu unterscheiden: Abkühlung, Verdünnung und Oxydation der in der Flamme leuchtenden festen Substanz innerhalb der Flamme zu gasförmigen Produkten. Bei der Flamme des Bunsen'schen Brenners sind wahrscheinlich alle drei Ursachen thätig. Die Zumischung eines indifferenten Gases verhindert die Abscheidung von festem C theils durch die Abkühlung, theils dadurch, dass durch die Verdünnung selbst eine höhere T. für die kohlige Zersetzung des Gases nöthig, aber hier nicht erreicht wird. Bezüglich der Theorie der Flamme siehe auch Davy (Schw. **20.** 134, 175; Gilb. **56.** 113, 225); Waldie (Phil. Mag. **13.** 86; J. pr. **15.** 223), Hilgard (A. **92.** 129). Der Davy'schen Theorie widerspricht übrigens auch das Leuchten von Flammen, in

welchen bestimmt keine Ausscheidung fester Partikelchen statthat, wie dies der Fall ist bei dem im O sehr hell brennenden S oder bei einer H-, CO- oder Alkoholflamme, welche in O-Gas bei 10 bis 20 Atm. mit leuchtender Flamme brennt und hierbei ein kontinuirliches Spectrum liefert. (Frankland, A. Suppl. **6.** 308.)

Auch die Flamme von H, von S, H_2S und CS_2 in O zeigen nach Dibbits (P. A. **122.** 497) ein schwaches kontinuirliches Spectrum. Frankland meint, dass dichtere Gase im glühenden Zustande überhaupt ein grösseres Lichtemissionsvermögen besitzen und die Annahme fester Partikelchen in leuchtenden Flammen entbehrlich sei. Die Abscheidung von Russ ist nach ihm als Kondensationsprozess einer dichten C-haltigen Gasart zu betrachten; dem widerspricht Heumann (A. **184.** 206) durch Hinweis auf die einseitige Berussung von in leuchtende Flammen gehaltenen Gegenständen sowie die Berussung glühender Flächen und die Eigenschaft der Flammen von C-Verbindungen im Sonnenlichte einen scharfen markirten Schatten zu werfen, gerade so, wie die Flammen von brennendem Mg oder Zn, welche gewiss feste Partikelchen enthalten; leuchtende Flammen hingegen, welche nur aus Gasen und Dämpfen bestehen, werfen einen solchen Schatten nicht. Nach alledem besteht eine ausreichende Flammentheorie, welche alle mit der flammenden Verbrennung in Zusammenhang stehenden Erscheinungen ungezwungen erklärt, nicht. Zur Ergänzung des Gesagten mögen noch einige weitere die Natur der Flamme betreffende Angaben folgen: nach Hilgard und Morren (A. ch. [4] **14.** 318) soll die Russabscheidung in den Kohlenwasserstoffflammen dadurch bewirkt werden, dass in erster Linie der H verbrennt. Nach Kersten (J. pr. **84.** 290) bleibt jedoch bei unvollkommener Verbrennung von Kohlenwasserstoffen gerade ein Theil des H unverbrannt, während sämmtlicher C zu CO und CO_2 verbrennt, wie auch nach Lunge (A. **112.** 205) die zur Entleuchtung der Bunsen'schen Flamme erforderliche Menge an O bloss 0,33 der zur vollständigen Verbrennung nöthigen beträgt. Bezüglich der Zonen — innerer Kern, hellglühender Mantel, äusserste schwachleuchtende Hülle — siehe Symm, Porret (A. Phil. **8.** 221, **9.** 337), Longmire (A. Phil. **11.** 176), Blackadder (N. Edinb. phil. J. **1.** 52, 224) und Waldie (l. c.). Bezüglich der Oxydations- und Reduktionswirkung der verschiedenen Zonen der Bunsen'schen Flamme siehe Bunsen (A. **138.** 257).

Bei langsamen und zum Theile auch bei rasch verlaufenden Oxydationen scheint das H_2O eine wichtige Rolle zu spielen. Die erste diesbezügliche Beobachtung rührt von Dixon (R. Soc. Proc. **37.** 56) her, nach welchem Mischungen von CO und O in vollkommen trockenem Zustande nicht zur Explosion zu bringen sind. Nach Traube (B. **1885** 1890) erlischt sogar eine CO-Flamme momentan in vollkommen trockenem O oder in trockener Luft. C und selbst P verbrennen im trockenen O bei der T. eines Argandbrenners nicht (Baker, Soc. **47.** 349). H verbindet sich hingegen mit O nach Dixon durch den elektrischen Funken auch bei vollkommener Abwesenheit von H_2O. Traube (B **1885.** 1894) nimmt jedoch an, dass sich eine geringe Menge von H_2O hierbei an der Oberfläche der Pt-Drähte bilde, nach seiner Theorie (siehe weiter unten) ausreichend, um die Vereinigung der ganzen übrigen Masse der beiden Gase zu vermitteln. Ebenso ist erfahrungsgemäss die Oxy-

dation der Metalle bei gewöhnlicher T. nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von O und H_2O möglich. Während Dixon seine Beobachtung bezüglich Mitwirkung des H_2O bei der Verbrennung des CO durch die angenommenen Gleichungen $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ und $H_2 + O = H_2O$ erklärt, weist Traube (ll. c.) darauf hin, dass die erste derselben der Erfahrung widerspricht, da in Wirklichkeit $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$ also gerade das Gegentheil statthat; Traube's Ansicht über die Rolle des H_2O speziell bei der Verbrennung des CO ist durch die nachfolgenden Gleichungen wiedergegeben; I. $CO + 2\,H_2O + O_2 = CO\,(OH)_2 + H_2O_2$, II. $CO\,(OH)_2 = CO_2 + H_2O$; III. $H_2O_2 + CO = CO(OH)_2$. Das intermediär gebildete H_2O_2 bedingt demnach durch seine Bildung und Wiederzersetzung den Oxydationsprozess. Unter besonders günstigen Umständen, so wenn man H_2O mit einer CO-Flamme anbläst, lässt sich die Gegenwart von H_2O_2 in geringer Menge auch wirklich nachweisen. Vollkommen stichhaltig ist dieses Argument von Traube nicht, da (s. bei H_2O_2) das Auftreten des H_2O_2 unter den erwähnten Umständen sich erwiesenermassen wenigstens theilweise als eine Wirkung der Wärme, beziehungsweise des Verdampfungsprozesses auf H_2O darstellt. In welcher Weise sich Traube (B. **1885.** 1875) andere Oxydationen unter scheinbar katalytischer Mitwirkung des H_2O vorstellt, zeigen nachstehende Gleichungen:

$$\text{I.}\ \begin{array}{c} H \\ | \\ H \end{array} + \begin{array}{c} HOH \\ \\ HOH \end{array} + \begin{array}{c} O \\ \| \\ O \end{array} = \begin{array}{c} HOH \\ \\ HOH \end{array} + \begin{array}{c} HO \\ | \\ HO \end{array} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{c} H \\ | \\ H \end{array} + \begin{array}{c} HO \\ | \\ HO \end{array} = \begin{array}{c} HOH \\ \\ HOH \end{array}$$

$$\text{I. } Zn + 2HOH + O_2 = Zn(OH)_2 + H_2O_2$$
$$\text{II. } Zn + H_2O_2 = Zn(OH)_2.$$

Aktiver Sauerstoff. Unter aktivem O verstand man früher das O_3. Wir verstehen jedoch nach dem Vorgange von Baumann, Hoppe-Seyler, Traube u. a. darunter jenen eigenthümlichen nicht festhaltbaren Zustand, in welchen der O bei freiwillig und in der Kälte verlaufenden Oxydationen, Autoxydationen nach Traube, geräth und in welchem er Substanzen gegenüber, welche von inaktivem O in der Kälte nicht angegriffen werden, sich sehr reaktiv erweist und zwar in einer vom O_3 deutlich unterschiedenen Weise. Solche energische Oxydationswirkungen zeigen sich bei Einwirkung von H_2O und Luft oder O auf Palladiumwasserstoff. Gleichzeitig anwesende Indigolösung wird durch Oxydation zerstört; Jodkalium-Stärkelsg. wird vorerst gebläut, dann, offenbar infolge Oxydation des J zu Jodsäure, wieder farblos, NH_3 wird zu NH_4NO_3, Benzol zu Phenol, Toluol zu einem phenolartigen Körper und zu Benzoesäure oxydirt (Hoppe-Seyler H. **2.** 1 und B **1879.** 1551) Aehnliche Oxydationswirkungen waren schon früher bei der Autoxydation des P und einer Anzahl organischer Substanzen beobachtet worden; hierher gehört auch die Wahrnehmung von Baumann (Ch. C. **1879.** 626), dass alkalische Pyrogallollsg., mit Luft geschüttelt, NH_3 zu salpetriger Säure oxydirt. Man schrieb diese Oxydationserscheinungen jedoch ausschliesslich dem O_3 zu. Der durch die Autoxydation von P und Palladiumwasserstoff aktivirte O, der neben O_3 und H_2O_2 entsteht, vermag jedoch im Gegensatze zum O_3 CO zu CO_2 zu oxydiren (Baumann J. **1882.** 218; B. **1883.** 2146; B. **1884.** 283, siehe

auch Remsen und Keiser Am. **4.** 454, **5.** 424, Leeds Ch. N. **48.** 25, 29). Es bleibt nur die Annahme übrig, dass entweder bei solchen Autoxydationen freie O-Atome auftreten, entstanden durch Sprengung von Mol. des inaktiven O infolge der Wirkung des autoxydablen Körpers oder (Hoppe-Seyler B. **1883.** 1917; **1889.** 2215) wenigstens bezüglich des Palladiumwasserstoffs, dass der nascirende H entweder die Atomkomplexe HO oder HO_2 aus dem inaktiven O bildet, welche, wenn für sich bezw. mit H zusammentreffend, die Bildung von H_2O_2 bedingen, wenn sie aber andere oxydable Körper wie NH_3, Benzol u. s. w. vorfinden, diese in angegebener Weise oxydiren. Endlich kann man mit Traube (B. **1883.** 123) die oxydirende Wirkung des Palladiumwasserstoffs bloss dem dabei entstandenen H_2O_2 zuschreiben, welches zwar nicht für sich allein, wohl aber bei Gegenwart von Pd CO zu oxydiren vermöge. Wenn es auch feststeht, dass H_2O_2 bei in Gegenwart von H_2O verlaufenden Autoxydationen entsteht (s. bei H_2O_2), so sind doch viele der Oxydationserscheinungen, die durch in Folge von Autoxydation aktivirten O hervorgerufen werden, mit H_2O_2 auch bei Gegenwart von Pd oder Pt nicht zu bewirken. Hoppe-Seyler verwirft daher die erwähnte Traube'sche Hypothese (H. **10.** 35). Der von Wurster (Arch. Physiol. **1887.** 337; B. **1888.** 1525) sogen., in thierischen und pflanzlichen Organen auftretende aktive O, den er durch die Bläuung von Tetramethyl-Paraphenylen-Diaminpapier (B. **1888.** 921) nachweist, wird von ihm selbst als von H_2O_2 geliefert angesehen.

Die Verbindungen des O mit anderen Elementen werden als Oxyde im weitesten Sinne bezeichnet. Die Oxyde besitzen die Fähigkeit, sich mit H_2O zu Säuren zu vereinigen — säurebildende Oxyde, Säureanhydride —, oder damit Basen zu bilden — basische Oxyde —, oder es geht ihnen diese Fähigkeit ab — indifferente Oxyde. Viele Elemente vereinigen sich mit O in mehreren Verhältnissen. Man bezeichnet dieselben am rationellsten nach der Zahl von O-Atomen im Mol. oder auch in der einfachsten empirischen Formel als Monoxyde, Sesquioxyde, Dioxyde u. s. w. oder, mit der O-ärmsten Verbindung beginnend, als Suboxyde, Oxydule, Oxyduloxyde, Oxyde, Superoxyde. Ist das Oxyd ein säurebildendes, so wird es am besten als -Säureanhydrid bezeichnet. Suboxyde und Superoxyde sind fast immer indifferent. Die Suboxyde zerfallen bei Einwirkung von Säuren meist in Metall und das nächst sauerstoffreichere basische Oxyd, das nun mit der Säure das entsprechende Salz bildet. Die Superoxyde liefern entweder schon in der Kälte und mit verd. Säuren H_2O_2 oder in der Hitze mit konz. Säuren O und das nächst sauerstoffärmere, unter den gegebenen Reaktionsbedingungen beständige basische Oxyd, das nun durch die Säure in das entsprechende Salz umgewandelt wird. Sie enthalten einen Theil ihres O so lose gebunden, dass sie ihn schon durch Einwirkung mehr oder minder hoher T. abgeben. Vermittelst dieses — hyperoxydischen — O vermögen sie kräftige Oxydationswirkungen auszuüben. Jene Verbindungen, die direkt aus den sauerstoffärmeren basischen (Metall-)Oxyden erhalten werden können, oder denselben analog zusammengesetzt sind, nennt man (Metall)overbindungen und diejenigen, die in derselben Beziehung zu den sauerstoffreicheren basischen Oxyden stehen, (Metall)iverbindungen, z. B. Ferro- und Ferriverbindungen u. s. w. Bildet ein Element sowohl basische Oxyde als Säureanhydride, so sind

letztere immer die sauerstoffreichsten Oxyde des Elementes. Viele Elemente, so die meisten Nichtmetalle, bilden keine basischen, andere, so die meisten Metalle, keine sauren Oxyde, die dritten endlich Oxyde jeder Art. Einzelne Oxyde besitzen den Doppelcharakter sowohl basischer als saurer Oxyde.

Mendelejeff (B. **1882** 242, aus Ж **1881** [1.] 561) theilt die Oxyde, welche mehr als 1 At. O enthalten, nach alter Bezeichnung die Hyperoxyde, ein in eigentliche Superoxyde vom Typus $M\!<\!\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$ und solche vom Typus $M\!\begin{matrix}/\!\!/O\\ \backslash\!\!\backslash O\end{matrix}$ und bezeichnet die ersteren als Superoxyde und die letzteren als Polyoxyde. Zu den ersteren gehört beispielsweise das Bariumsuperoxyd, zu den letzteren das Bleidioxyd. Die Polyoxyde entsprechen den Schönbein'schen Antozoniden. Diese Eintheilung deckt sich beiläufig mit der von Traube (B. **1886**. 1111, 1115, 1117), der Holoxyde von eigentlichen Superoxyden unterscheidet. Vergl. auch Richarz (B. **1888**. 1675). Henry (Phil. Mag. [5] **20**. 81) benutzt als Eintheilungsgrund für die Oxyde ihr MG. und unterscheidet: 1. Normale Oxyde, deren MG. dem der Chloride entspricht, z. B. SO_2, CO (?), CO_2. 2. Polymere Oxyde n(RO), welche wieder zu unterscheiden sind in: **a)** sich beim Erwärmen vollständig zu normalen depolymerisirende Oxyde z. B. SO_3, OsO_4, **b)** Oxyde, welche sich beim Erhitzen nur unvollständig zu normalen depolymerisiren, z. B. $(As_2O_3)_n$, welches als Dampf die M-Formel As_4O_6 besitzt; während die Oxyde der Klassen 2a und 2b flüchtig sind, sind die **c)** sich nicht depolymerisirenden Oxyde, z. B. CaO, Fe_2O_3, PbO, nicht flüchtig, wesshalb bloss ihre empirischen und nicht ihre M-Formeln bekannt sind.

Anwendung. Reinen O benutzt man in der Medicin zur Einathmung, in der Technik als Zusatz zu Leuchtgas, um seine Entschwefelung zu erleichtern und seine Leuchtkraft zu erhöhen. Zu letzterem Behufe setzt man für je 100 g S in 100 Kubikfuss Leuchtgas 0,1% O hinzu und bewirkt dadurch, dass ein grosser Theil des S schon im Kalkreiniger als CaS, $CaSO_3$ und $CaSO_4$ verbleibt und dass die Laming-sche Masse besser ausgenutzt wird (Thorne, Journ. Soc. Chem. Ind. **8**. 82). Die mit O angeblasene Leuchtgasflamme dient zur Erzeugung des Kalklichtes und Zirkonlichtes, auch dient reiner O zur Erzeugung der Knallgasflamme. Fletscher (Journ. Soc. Chem. Ind. **7**. 182) verwendet sauerstoffreichere Luft zur Erzeugung besonders hoher Hitzegrade. In Frankreich dient reiner O zur Beschleunigung der Reifung von Spirituosen.

Ozon.

O_3, MG. 47,88.

Geschichtliches. Schon 1785 berichtet Van Marun über den eigenthümlichen Geruch, den O oder Luft beim Durchschlagen elektrischer Funken annimmt, und über die Fähigkeit des so riechend ge-

machten O, dem Hg seinen Glanz zu entziehen. Erst Schönbein suchte die Ursache (von 1840 ab, J. pr. **34** bis **105**; P. A. **50** bis **78**) dieser Erscheinung genauer zu erforschen; er nannte den riechenden Stoff Ozon und fand zahlreiche andere Bildungsweisen desselben auf: Bei der Elektrolyse von H_2O neben O, bei der stillen Entladung des Konduktors einer Elektrisirmaschine, bei langsamen Verbrennungen, namentlich des P. Er entdeckte seine kräftig oxydirenden Eigenschaften, insbesondere die Abscheidung des J aus Jodkalium durch O_3. Von Williamson und unabhängig von ihm, von Baumert wurde der Körper für ein O-reiches Oxyd des H gehalten (H_2O_3). Dass er O in einer besonderen Form der Kondensation sei, wurde zum ersten Male von Andrews und Tait bestimmt nachgewiesen, nachdem schon vorher Marignac und Delarive, später Cahours denselben ganz im Allgemeinen als allotrope Modifikation des O angesprochen hatten. Noch in neuerer Zeit wurde die Existenz des O_3 als modifizirten O von Dubrunfant (C. r. **70.** 159) in Frage gestellt, weil man den Körper nie frei von H_2O und N erhalten könne; er sah ihn für eine N-Verbindung an. Dieser Zweifel war um so weniger gerechtfertigt, als schon Marignac und Delarive sowie Fremy und Becqerel reinen und trockenen O in O_3 umzuwandeln vermochten. Bezüglich der Geschichte des O_3 siehe auch Debus (Ch. N. **23.** 272); Odling (Am. chem. **1873.** 3, 379, Monit. scient. [3] **3.** 325); Andrews (B. A; **152.** 311); Leeds (Ch. N. **50.** 215). Andere Bezeichnungsarten: Chemisch aktiver, oxylisirter, polarisirter, elektrisirter, negativ aktiver O sind ausser Gebrauch gekommen.

Vorkommen. 1. In der Luft von Schönbein durch die Bläuung von Jodkalium-Stärkepapier, demnach nicht gerade sicher nachgewiesen, da diese Reaktion auch von den höheren Oxyden des N, an denen es in der Luft nicht fehlt, oder durch H_2O_2 hervorgerufen sein kann. Durch Andrews (A. Suppl. **6.** 125) wurde das Vorkommen des O_3 in der Luft vermeintlich sichergestellt, indem er zeigte, dass diese jodabscheidende Wirkung der atmosphärischen Luft beim Durchleiten durch erhitzte Röhren verloren gehe. Ein ähnliches Verhalten würde jedoch auch dem H_2O_2 zukommen. Durch Houzeau (J. pr. **102.** 193) wurde nachgewiesen, dass der jodabscheidende Bestandtheil der atmosphärischen Luft gleichzeitig in der Jodkaliumlösung alkalische Reaktion hervorrufe, eine Eigenschaft, welche wohl dem O_3 und dem H_2O_2, aber nicht den Stickoxyden zukommt. Trotz der Untersuchungen von Andrews und Houzeau bleibt demnach immerhin noch ein Zweifel möglich, ob nicht der für O_3 gehaltene Luftbestandtheil H_2O_2 sei, dessen Gegenwart in der Atmosphäre streng nachgewiesen ist. Dieser Zweifel ist bis heute nicht vollständig behoben, um so weniger als die einzige sichere, weder den Stickoxyden noch dem H_2O_2 zukommende Ozonreaktion, die Bildung von Silbersuperoxyd auf reinem Silberblech, mit atmosphärischer Luft niemals erhalten wurde (Fremy, C. r. **61.** 939; Schöne, B. **1880.** 1503). Ilosvay de N-Ilosva (Bl. [3] **2.** 377) leugnet sowohl die Gegenwart von O_3 als auch die von H_2O_2 in der Atmosphäre, da durch H_2SO_4 und durch 40%ige Natronlauge gewaschene Luft die Reaktionen weder des einen noch des anderen zeige im Gegensatze zu ozonisirter Luft. Am meisten sprechen noch die

Beobachtungen von Hartley (Soc. **39.** 111, 57) über atmosphärische Absorption der Sonnenstrahlen für das regelmässige Vorkommen von O_3 in der Luft. Die Menge des atmosphärischen O_3 ist immer sehr gering, nach Pless und Pierre (W. A. **22.** 211) — jodometrisch bestimmt — in 250 l Luft 0,02 mg. Nach Zenger (A. W. **24.** 78) — auf jodokolorimetrischem Wege ermittelt — in 100 l 0,002 bis 0,01 mg; nach Houzeau (C. r. **74.** 712) enthält Landluft 2 m über dem Boden $\frac{1}{450000}$ ihres Gewichtes an O_3; die höheren Luftschichten enthalten mehr davon. Der O_3-Gehalt der Luft ist im Frühling am grössten, der der Stadtluft geringer als der der Landluft (Houzeau und Berigny, C. r. **60.** 903; Böckel, A. ch. [3] **6.** 235). Lokale Ursachen, wie Verstäubung und Verdampfung von H_2O, erhöhen den O_3-Gehalt der Luft. So enthält nach Bellucci (B. **1875.** 905) die Luft in der nächsten Nähe der Wasserfälle von Termi und des Falles von Trollhätta, nach Gorup-Besanez (A. **161.** 232) die Luft der Gradirhäuser sowie die in nächster Nähe von Rieselfeldern und die Seeluft grössere Ozonmengen als die freie kontinentale Atmosphäre. Damit im Widerspruche steht die Angabe von Schelenz (A. P. [3] **27.** 224), dass die Luft am Strande von St. Peter auf der Insel Eiderstedt, also Seeluft, im Mittel ca. 0,66 und die Luft in Rendsburg sogar nur 0,33 jener Ozonmenge enthalte, die in der Berliner Luft nachgewiesen wurde. Schelenz bediente sich zum Nachweise des Tetramethyl-Paraphenylendiaminpapiers. Bezüglich atmosphärischen O_3 vergl. auch Ebermayer (Monit. scient. [3] **3.** 891). Selbstverständlich gelten die Einwände von Fremy und Schöne betreffs des qualitativen Nachweises des O_3 in der Atmosphäre auch rücksichtlich der aufgezählten quantitativen Daten.

2. Im blauen Flusspath von Wölsendorf bis 0,02 % und wahrscheinlich noch mehr in dem von Joachimsthal (Schötter, A. W. **41.** 725); widersprochen von Houzeau (Bl. [2] **2.** 14). Das O_3 im Flussspath wird von Schafhäutel (A. **46.** 344) für eingeschlossenes Calciumhypochlorit und freie unterchlorige Säure angesehen. 3. Nach Arnold (A. P. [3] **19.** 41) wird frische, nicht gekochte Milch durch Guajaktinktur gebläut, enthält somit O_3 (?). Der von Pflanzen ausgeathmete O ist ozonfrei. (Belucci, B. **1873.** 756; C. r. **78.** 362.)

Darstellung. O_3 wird bei gewöhnlicher T. niemals rein, sondern gemengt mit inaktivem O erhalten, gleichgültig auf welche Weise man es darzustellen versucht. Es rührt dies von der theilweisen Dissociation der O_3-Moleküle her, welche nur bei niedriger T. beständig sind (Hautefeuille und Chappuis, C. r. **91.** 522, 815). O_3-haltigen O gewinnt man 1. durch die Einwirkung von stillen elektrischen Entladungen (elektrisches Effluvium), weniger gut durch die der elektrischen Funken, auf reinen trockenen O. Der O durchströmt den engen ringförmigen Zwischenraum zweier konzentrisch angeordneter Röhren, deren weitere durch einen äusseren, deren engere durch einen inneren Metallbelag mit den beiden Polen eines in Gang befindlichen Induktoriums in leitender Verbindung steht — Werner-Siemens'scher Ozonisator — (Michaelis, 1878. I. 81). Modifikationen dieses Apparates sind angegeben von v. Babo (A. Suppl. **2.** 265), von Wills (B. **1873.** 769),

der durch die innere Röhre Kühlwasser strömen lässt, was die Ausbeute an O_3 steigert (siehe auch Nature **8.** 148), von Boillot (C. r. **75.** 118, 1735), der statt des Metallbelages Retortenkohle verwendet, und eine besonders wirksame von Houzeau, der den O durch ein Glasrohr streichen lässt, in dessen Axe sich als der eine Pol ein Pt-Draht befindet, während der andere Poldraht aussen das Rohr umwindet (C. r. **74.** 256). Bichat und Guntz (C. r. **107.** 344) benutzen einen Apparat, der als positive Elektrode einen Pt-Cylinder, als negative einen in dessen Axe verlaufenden Pt-Draht enthält, und finden, dass bei umgekehrter Anordnung 10mal weniger O_3 entsteht. Die gebildete Ozonmenge wächst anfänglich mit dem Quadrate der Potentialdifferenz zwischen Cylinder und Draht; späterhin wird dieses Verhältniss von der infolge der Ozonisation eintretenden T.-Aenderung gestört. Eine andere von Houzeau angegebene Konstruktion (C. r. **74.** 1280) besteht in 3 konzentrischen Glasröhren, von welchen die innere zur Aufnahme von NaCl — HCl — Lsg. bestimmt ist, welche auch den Zwischenraum zwischen der äusseren und mittleren erfüllt; durch den ringförmigen Zwischenraum der mittleren und innersten Röhre strömt der O. Das Induktorium steht in leitender Verbindung mit beiden von einander getrennten Flüssigkeiten, welche somit die Stelle des Metallbelages am Siemens'schen Ozonisator vertreten. Dieser Apparat liefert innerhalb 12 Minuten zu Beginn 9,2 mg, nach 50stündiger Arbeit 8,5 mg O_3. Ein ähnlicher Apparat, der mit einer Lsg. von Antimonchlorür in HCl beschickt ist, wurde von Thénard (C. r. **75.** 178, 1735) angegeben. Er liefert in 12 Minuten 27,6 mg O_3 und nach 50stündiger Arbeit in 12 Minuten noch immer 25,5 mg. Die Anwendung von Flüssigkeitselektroden ist der von metallischen Flächen vorzuziehen, weil diese, bezw. die Glasröhren, durch die anfangs funkenlose Entladung uneben werden, und somit späterhin Anlass zur Funkenbildung geben, welche die Ausbeute an O_3 beeinträchtigt. (Houzeau, C. r. **70.** 1286.) Auf dem gleichen Prinzipe beruht der Ozonisator von Wislicenus. (Regnault-Strecker-Wislicenus, Braunschweig **1877.** 73) und der von Kolbe (Kolbe, das. **1877.** 106). Statt des Induktionsapparates wendet man besser eine Holz'sche Influenzmaschine an (Wright, Ch. N. **26.** 113; Gianetti und Volta, G. **4.** 471, **5.** 439). Nach Böhe (B. **1873.** 439) eignet sich nur trockener und reiner O zur Darstellung von O_3, weil anderenfalls Stickoxyde, bezw. H_2O_2 entstehen. Nach Shenstone und Cundall (Ch. N. **55.** 244) liefert O mit weniger als 0,0002 N und über P_2O_5 wochenlang getrocknet 11,7 % O_3. Neben der Abwesenheit von H_2O an sich ist hier die vollkommene Trockenheit sehr förderlich, indem sie das Ueberspringen langer Funken hindert. Die Gegenwart selbst kleiner Mengen von Cl verhindert die Ozonisation des O bei Durchgang funkenloser Entladungen. (Hautfeuille und Chappuis, C. r. **91.** 762.) Gegenwart von N fördert sie, noch mehr die Anwesenheit von H; HFl, $SiFl_4$ scheinen sie nicht zu verhindern. Ein weiteres förderliches Moment ist namentlich starke Abkühlung; Druckverminderung des O setzt die O_3-Ausbeute beträchtlich herab (H. und Ch. l. c. vergl. C. r. **91.** 228). Die von Jeremin (B. **1881.** 1704) in der Nähe des elektrischen Flammenbogens der Jablochkoff'schen Kerzen beobachtete Ozonbildung schliesst sich den unter 1. angeführten Bildungsweisen an. Nach Bichat und Guntz (A. ch. [6] **19.** 131) ist es nicht ausgeschlossen, dass die

Umwandlung von inaktivem O in O_3 vermittelst durchströmender Elektrizität eigentlich nur eine Wirkung erhöhter T. ist; wie ja auch Troost und Hautefeuille (C. r. **84.** 946) nachweisen, dass O_3, welches bei 250° zu inaktivem O wird, sich bei 1300 bis 1400° aus diesem wieder bildet. Sie ziehen diesen Schluss aus der Entstehung von Silbersuperoxyd auf einer von kaltem H_2O durchströmten Silberröhre, welche aussen von hocherhitztem O umspült ist. Auch Funkenentladungen ozonisiren N-freien O, aber bei weitem nicht so kräftig wie die stillen. Bei Gegenwart von N entstehen vorwiegend Stickoxyde (Houzeau, C. r. **70.** 1286). Selbst so schwache elektrische Spannungen, wie sie ohne Stromschluss durch galvanische Batterien entstehen, vermögen atmosphärischen O in O_3 überzuführen (Berthelot, C. r. **85.** 173). Auf Knallgas ist das elektrische Effluvium ohne Einwirkung (Berthelot, C. r. **88.** 50).

2. Durch Autoxydation von P bei gewöhnlicher T. und bei Gegenwart von H_2O (Schönbein). Man bringt in einen Ballon von 30 l Kapazität eine 5 cm lange P-Stange, bedeckt sie zur Hälfte mit H_2O und lässt lose verstopft bei 16 bis 20° einige Stunden lang stehen. Je 1 Thl. P vermag 0,43 Thle. O_3 zu liefern und $\frac{1}{1300}$ des O in O_3 überzuführen (gemessen durch Entfärbung von Indigolösung). Marignac (C. r. **20.** 808) lässt einen Luftstrom durch eine mit P-Stücken beschickte Glasröhre streichen, und Williamson (A. **61.** 13) räth wenig P und einen langsamen Luftstrom an, während Pless und Pierre (l. c.) um so weniger O_3 erhalten, je langsamer der Strom ist. Als untere T.-Grenze für diese Art Ozonbildung findet Blondlot (C. r. **66.** 351) 12°. T.-Erhöhung über 13° steigert die Ozonmenge nicht. Nach Leeds (A. **198.** 30) liegt das Maximum der ozonisirenden Wirkung des P bei 24°; unterhalb + 6 und oberhalb + 38° findet keine Ozonbildung mehr statt. Zusatz einer Mischung von Kaliumbichromat und verd. H_2SO_4 wirkt durch Reinhaltung der P-Oberfläche vortheilhaft. Statt eines grossen wendet er drei kleinere Ozonisationsgefässe an, wodurch die Ausbeute an O_3 um mehr als 25 % gesteigert wird; er erhält im Maximum 2,5 mg O_3 pro 1 l Luft. Unter vermindertem Druck findet Ozonbildung noch bei 0° statt (Engel, Bl. [2] **44.** 426). In einem Gemenge von H und O findet die Ozonisation nach Marignac (l. c.) unter Bildung dicker Nebel so energisch statt, dass Explosion nicht ausgeschlossen ist. Ein Gemenge von CO_2 und O lässt sich gerade so ozonisiren wie Luft. Riechbare Spuren von NH_3 (Marignac), kleine Mengen von Aethylen, SO_2, NO_2, Ae., Alk., ätherischen Oelen und allen Körpern, die das Leuchten des P verhindern, hemmen die Ozonisation. Die langsame Verbrennung von P liefert nicht bloss O_3 sondern, abgesehen von der phosphorigen und Phosphorsäure, auch eine äquimolekulare Menge von H_2O_2 und Ammoniumnitrit; es entsteht vorerst O_1, welches H_2O zu H_2O_2, N zu N_2O_3 und O_2 zu O_3 oxydirt. Das dampfförmige H_2O_2 vermag eine ganze Reihe von Waschflaschen zu passiren, ohne im Mindesten absorbirt zu werden, während das Ammoniumnitrit zurückgehalten wird. Das Waschen des Gases vermindert die anfängliche Ozonmenge nicht. H_2O_2 wurde durch Bildung von H_2O in dem zuvor gewaschenen und getrockneten und dann erhitzten Gase nachgewiesen. Das Ammoniumnitrit ist nach

Beendigung der Ozonisation nicht mehr nachzuweisen (Leeds, Ch. N. **43.** 97; A. **200.** 286). Die Gegenwart von H_2O_2 in dem durch P entstandenen O_3 wird durch Kingzett (Ch. N. **43.** 127, **41.** 76, **42.** 34) bestritten, ebenso von Leod (Soc. **37.** 118; Ch. N. **41.** 163, **42.** 17; B. **1880.** 1066).

3. Durch Elektrolyse von circa sechsfach verd. H_2SO_4 bei Anwendung einer nicht oxydirbaren Anode, am besten eines bis an die Spitze mit Wachs isolirten Pt-Drahtes (Schönbein, Delarive, P. A. **54.** 402; Rundspaden, P. A. **151.** 322). Bei Anwendung von Pb statt Pt als Elektrode soll um die Hälfte mehr O_3 entstehen (Planté, C. r. **63.** 181). Der in Kohle-Elektroden angesammelte elektrolytische O enthält O_3 (Osann, J. pr. **61.** 500). Spuren irgend welcher oxydabler Substanzen verhindern die Bildung von O_3 bei der Elektrolyse (Schönbein), Zusatz von CrO_3, von $KMnO_4$, fördern sie. Nach Osann (P. A. **75.** 386) liefert auch die elektrolytische Zersetzung von konz. Zinkvitriollösung relativ ozonreichen O, hingegen ozonfreien die von Natronlauge. Bei Elektrolyse von reinem H_2O entsteht O_3 nur in Spuren; seine Menge wächst in dem Maasse, als mehr H_2SO_4 zugesetzt wird und erreicht das Maximum beim Volumverhältnisse von Säure und $H_2O = 1:5$. (C. Hoffmann, P. A. **132.** 607.) T.-erhöhung, auch die durch den Strom bewirkte, wirkt ungünstig, Abkühlung günstig auf die Ozonbildung (Schönbein, Meidinger, J. **1853.** 282, Delarive). Soret (P. A. **118.** 623) erhielt bei 5° elektrolytischen O mit 3%, bei Abkühlung mit Kochsalzeismischung solchen mit 6% O_3. Von sonstigen Bildungsweisen sind noch die nachfolgenden bekannt:

4. Durch Verstäubung und Verdunstung von H_2O (Gorup-Besanez, Bellucci l. c.) (H_2O_2?)

5. Die Ozonbildung bei rascher Verbrennung von H (Böttger, N. Rep. Pharm. **23.** 372; Pincus, P. A. **144.** 480) vermochte Leeds (Ch. N. **49.** 237) nicht zu bestätigen; nach ihm bildet sich nur H_2O_2 und bei Gegenwart von N NH_4NO_2. Die Bildung von O_3 bei rascher Verbrennung von Leuchtgas wird von Than (J. pr. [2] **1.** 415) vermuthet, aber nicht für bewiesen gehalten, weil nur durch KJ nachgewiesen, wird von Löw (Z. **1870.** 65, 269) auf Grund der Guajak- und Jodkaliumreaktion neben der von N_2O_3 für wahrscheinlich angesehen, während sich nach Böttger (Ch. C. **1870.** 161) dabei nur Ammoniumkarbonat und H_2O_2 bildet, wovon das erstere die Bläuung des $CuSO_4$-Guajakpapiers bewirkt. Nach Böcke (Ch. N. **22.** 57) wird bei rascher Verbrennung von Leuchtgas kein O_3, sondern HNO_3 und salpetrige Säure gebildet. (Vergl. Schnauss, A. P. [2] **142.** 193 und Ridout, Pharm. J. Trans. [3] **10.** 727; Ch. N. **41.** 98). Nach Wright (Soc. **37.** 422) entsteht bei sorgfältiger Entfernung von NH_3 aus der Luft oder aus Leuchtgas weder O_3 noch salpetrige Säure. Nach Ilosvay de N. Ilosva (Bl. [3] **8.** 360) bildet sich bei der raschen Verbrennung von keinerlei Kohlenstoffverbindungen O_3, hingegen immer N_2O_3 und N_2O_5. Eine ähnliche Bewandtniss dürfte es mit der Beobachtung von Radulocoitsch (B. **1874.** 1454) bezüglich des Auftretens von O_3 beim Verbrennen von Fettsubstanzen und Petroleum haben. Zur Widerlegung Ilosvay's hebt Löw (P. **22.** 3325) hervor, dass man beim Querdurchblasen eines Luftstroms durch den oberen Theil einer Flamme einen intensiven unzweideutigen Ozongeruch wahrnehme. Das O_3 ent-

geht der Zerstörung durch hohe T. infolge der Abkühlung der Flamme durch den Luftstrom; auch Cundall (Ch. N. **61.** 119) bemerkte einen Ozongeruch in Luft, die aus der nächsten Nähe einer Flamme angesaugt wurde.

6. Aus BaO_2 entwickelt konz. H_2SO_4 nach Houzeau unter 75° O und daneben einen ozonähnlichen aber davon verschiedenen Körper (H_2O_2?). Nach Schönbein ist diese Substanz „Antozon", sie entsteht auch neben Cl und O durch Einwirkung von HCl-gas auf BaO_2 (Weltzien, A. **138.** 129).

7. Trockenes $KMnO_4$ mit der anderthalbfachen Menge konz. H_2SO_4 liefert nach Böttger (J. pr. **86.** 377; vergl. Kingzett, Ch. N. **25.** 242) stark ozonisirten O (Mn_2O_7 oder Mn_2O_5?). Ozonhaltig soll nach Weltzien (A. **142.** 107, vergl. Kingzett Ch. N. **25.** 242) auch der aus Kaliumbichromat und konz. H_2SO_4 entwickelte O sein; er ist jedoch nach Marignac geruchlos, also ozonfrei. Durch konz. H_2SO_4 wird aus Silbersuperoxyd (Schönbein) und auch aus MnO_2 und aus HgO (Kingzett l. c.) ozonhaltiges Gas gebildet. Das angebliche O_3 aus $KMnO_4$ und Säuren ist nach Leeds (Ch. N. **39.** 18) nichts anderes als Cl; dies widerspricht jedoch der Beobachtung von Kingzett, dass das so entwickelte Gas Jodkaliumstärke nach dem Waschen mit Natronlauge bläut. In Uebereinstimmung mit Leeds (Ch. N. **42.** 304) führt er die von Schönbein behauptete (J. **1855.** 287) Bildung des O_3 aus AgO, HgO, MnO_2, PbO_2, Jodsäure und Ueberjodsäure auf kleine Mengen Cl zurück (Ch. N. **39.** 18). Die Entstehung von O_3 aus den beiden letztgenannten Verbindungen durch Erhitzen (B. **1.** 73) und aus wässeriger Ueberjodsäure bei blossem mehrtägigem Stehen (P. A. **134.** 534) war auch von Rammelsberg behauptet worden. Nach Croft (Ch. N. **25.** 87) entwickelt syrupöse Jodsäurelösung während der Krystallisation O_3, nach Leeds hingegen (Ch. N. **40.** 257) nicht.

8. Hg bewirkt beim Schütteln mit O und ZnJ_2, FeJ_2, KJ, Blutlaugensalz, H_2S, HCl, die Oxydation dieser Substanzen, die Zerstörung von rothen und blauen Pflanzenfarbstoffen, die Bläuung von Guajaktinktur, woraus Schönbein auf Ozonbildung schliesst. Nach Kappel (A. P. [3] **20.** 574) entsteht O_3 neben H_2O_2 bei Berührung von Luft mit Cu und ätzenden Alkalien in der Wärme, hingegen nicht, wenn statt des Cu solche Metalle angewendet werden, welche mit den Basen H entwickeln, wie Zn etc.

9. Die in der Nähe des positiven Endes eines galvanisch weissglühenden Pt-Drahtes befindliche Luft zeigt nach Van der Willigen (B. A. **98.** 511) Ozongeruch und nach Leroux (C. r. **50.** 691) die Reaktionen des O_3. Nach Elster und Geitel (P. A. [2] **39.** 321) nimmt O, durch eine Röhre streichend, in der ein Pt-Draht elektrisch glüht, Geruch und Reaktionen des O_3 an; sie bringen die vermehrte Leitfähigkeit von Luft in der Nähe von glühenden Körpern und sich oxydirendem P mit der Ozonbildung in Zusammenhang. Nach Saint-Edme (C. r. **52.** 408) hingegen bildet sich an glühenden Metallflächen nicht O_3 sondern ein oder mehrere Stickoxyde.

10. Schönbein schliesst aus der Entfärbung von Indigolösung durch Schütteln mit Stibäthyl, aus der Bläuung von Guajaktinktur durch feinvertheilte Edelmetalle auf Ozonbildung, wie er auch den aus

H_2O_2 durch Pt und gewisse fermentartig wirkende organische Substanzen erzeugten O für ozonhaltig ansieht. Cohné (Ch. N. **34.** 4) beobachtet beim Hineinstellen von Pflanzenstengeln in H_2O_2-Lsg. die Entwickelung von nach O_3 riechenden, KJ bläuenden Gasblasen.

Eine grosse Zahl von organischen Verbindungen, namentlich Kohlenwasserstoffe, und unter diesen besonders die Terpene sowie andere Körper, welche leicht der freiwilligen Oxydation verfallen, nehmen an der Luft und im Lichte O auf, von dem ein Theil zu ihrer Oxydation verwendet wird, während der andere, angeblich in O_3 umgewandelt, in diesen Substanzen gelöst bleibt. Solche Substanzen werden Ozonträger genannt. Schönbein allerdings hielt die von Ozonträgern festgehaltene, guajaktinkturbläuende Substanz für „Antozon“ oder, wie wir heute sagen würden, H_2O_2. Nach Fudakowsky (B. **1873.** 106) nimmt Benzin vom Sied. 30° bis 100° beim Stehen im Sonnenlichte und häufigem Oeffnen des geräumigen Gefässes, langsamer bei niedrigerer T. und im zerstreuten Lichte, und sehr langsam im Dunkeln oxydirende Eigenschaften an. Es bläut Jodkaliumstärke-Lsg. und Guajaktinktur, entfärbt Indigschwefelsäure, Lackmus- und Cyanin-Lsg.; damit geschütteltes H_2O nimmt Reaktionen des H_2O_2 an. Bei längerer Einwirkung eines grösseren Luft-Vol. findet auch die Bildung saurer und Silbernitrat reduzirender Körper statt. Aehnlich verhält sich reines, aus Benzoesäure gewonnenes Benzol und reines feuchtes Phenol. Schär (B. **1873.** 406) machte analoge Beobachtungen an amerikanischem Petroleum (vergl. Schönbein, J. **1866.** 101), indem er theilweise Oxydation zu Fettsäuren und harzartigen Körpern und Aktivirung des O zu H_2O_2 und zu O_3 konstatirte; letzteres fand sich in dem Luftraume über dem Petroleum (siehe auch Bellucci, B. **1879.** 1699 und Schiel, B. **1879.** 507). Ob die aktive Substanz, welche sich im ausgepressten Safte von Pilzarten beim Stehen an der Luft bildet und welche oxydirende Wirkungen auszuüben vermag, wirklich, wie Schönbein vermuthet, O_3 ist, scheint sehr fraglich; dasselbe gilt von ähnlichen Beobachtungen Phipson's (C. r. **43.** 864) bezüglich der frischen Schnittflächen von Aepfeln und stickstoffhaltiger Pflanzensäfte. Dass der durch den Assimilationsprozess der Pflanzen abgeschiedene O, wie Scoutetten (C. r. **42.** 941; **43.** 93; **43.** 216), Brame (Instit. **1856.** 282), Luca (C. r. **43.** 865), Kosmann (C. r. **55.** 731) behaupten, ozonhaltig sei, wurde von Bellucci (siehe oben) widerlegt, auch bezüglich der im Freien wachsenden Pflanzen, an welchen allein Poey (C. r. **57.** 344) Ozonabscheidung beobachtet haben will. Vergl. Colez (C. r. **43.** 38, 462) und Mulder (Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, Rotterdam **3.** 160).

Eigenschaften. O_3 ist bei gewöhnlicher T. ein blaues (Hautefeuille und Chappuis, C. r. **91.** 522) Gas, dessen Färbung in einer 1 m langen Schicht deutlich wahrgenommen werden kann. Es besitzt bei grösserer Konzentration einen gleichzeitig an Cl und NO_2 erinnernden Geruch, der noch bei einer Verdünnung 1 : 500000 wahrnehmbar ist (Schönbein). Das aus BaO_2 und konz. H_2SO_4 gewonnene Gas besitzt nach Houzeau starken Geruch und einen Geschmack, der an Hummern erinnert. Nach Schönbein riecht es zwar ozonähnlich, aber ekelerregend. O_3 erschwert das Athmen, wirkt

reizend auf die Schleimhäute (Schönbein) und tödtet kleinere Thiere (Dewar und Mac Kendrik, R. Soc. Edinb. **1873** und **1874**). Selbst in kleineren Mengen eingeathmet, ruft es Blutspeien hervor (Houzeau, C. r. **75.** 143). Es wirkt antiseptisch (Boillot, C. r. **81.** 1258; Chappuis, Bl. [2] **35.** 290 und Hamlet, Soc. **39.** 326; Ch. N. **43.** 175), nicht ganz sicher und nicht kräftig (Sontag, Z. Hyg. 8. 95). In den Magen gebracht, vermehrt es die Sekretion des Magensaftes mit unternormalem HCl-Gehalt (Javorsky, Z. Biol. **20.** 234). In Bezug auf physiologische Wirkung vergl. Binz (Ch. C. **1873.** 72) und Filipow (Pfl. Arch. Physiol. **34.** 293).

SG. gegen O = 1,5, gegen Luft = 1,658 (Soret, A. **138.** 4; P. A. **141.** 294; vergl. Wolffenstein, P. A. **139.** 320), ermittelt einerseits durch Absorption des O_3 mittelst Zimmtöl und Messung der Vol.-Abnahme, andererseits der Vol.-Zunahme von gleich stark ozonisirtem O bei Ueberführung in inaktiven O durch einen galvanisch glühenden Pt-Draht, ausserdem durch Ermittelung der Diffusionsgeschwindigkeit des ozonhaltigen gegen chlorhaltigen O, und Bestimmung der in gleichen Zeiten diffundirten Ozon- und Chlormengen (Soret, A. Ch. [4] **13.** 257; A. Suppl., **5.** 148). Soret's Versuche werden von Brodie (R. Soc. Proc. **20.** 472) bestätigt. Durch Abkühlung im Cailletet-schen Apparate vermittelst Methylchlorid und gleichzeitige Kompression, wobei sich das in die Glasröhre eingepresste Hg mit einem schützenden Ueberzuge bekleidet, und schliessliche plötzliche Expansion auf 75 Atm. verflüssigt sich das O_3, nachdem es schon während der Kompression blaue Farbe angenommen, zu einem weissen Nebel. Die Kompression muss sehr allmählich stattfinden, weil sonst unter blitzähnlicher Lichterscheinung Explosion eintritt (Hautefeuille und Chappuis, C. r. **91.** 522). Durch Kompression eines Gemenges von CO_2 und von bei —23° ozonisirtem O erhält man eine dunkelblaue Flüss., die sich in der Farbe von dem darüber befindlichen Gase kaum unterscheidet. Vermindert man nun den Druck und komprimirt gleich darauf wieder, so ist die Flüss. erheblich dunkler als das darüber stehende Gas. Bemerkenswerther Weise liefert reines CO_2 im Cailletet'schen Apparate, der Wirkung des elektrischen Effluviums ausgesetzt, eine blaue Flüss., so dass man die Bildung von O_3 annehmen muss (Hautefeuille und Chappuis, C. r. **91.** 815; vergl. Berthelot, J. **1879.** 193). Dieselben haben später (C. r. **94.** 1249) ohne Zumischung von CO_2 durch Abkühlung von ozonisirtem O auf —100° und Kompression auf 125 Atm. im Cailletet'schen Apparate das reine O_3 als tiefblaue, fast schwarze Flüss. erhalten. Sied. des flüssigen O_3, welches von Olszewski bei —181,4° unter 1 Atm. Druck verflüssigt wurde, = —106°. Selbst bei dieser niedrigen T. explodirt es beim Zusammentreffen mit brennbaren Gasen. In dünner Schicht durchsichtig, ist es in 2 mm dicker fast undurchsichtig blau (Olszewsky, M. **8.** 230). In H_2O nach Schönbein nicht merklich lösl., ertheilt es demselben nach Williamson (A. **54.** 130) seinen Geruch und seine Eigenschaften. Nach Carius löst 1 l H_2O zwischen 1° und 0,5° 5,11 ccm O_3 von 0° und 760 mm Druck (B. **1872.** 520); nach späteren Versuchen (A. **174.** 1; B. **1873.** 806) desselben, wobei ozonisirter O von 3,44 Vol.-Prozentgehalt durch H_2O bis 12 Stunden hindurchgeleitet wurde, nahm 1 l bis 28,16 ccm O_3 auf. Daraus berechnet Carius, dass 1 Vol. H_2O

von reinem O_3 bei $+1^0$ und 760 mm Druck 0,834 Vol. absorbiren würde, was auf elektrolytisch dargestelltes O_3 zu beziehen ist. Durch elektrisches Effluvium erhaltenes O_3 ergab, im obigen Sinne verstanden, einen Absorptionskoeffizienten von 0,635. Die Löslichkeit des O_3 in H_2O fällt rasch mit steigender T.; sie beträgt bei $16,5^0$ und bei Anwendung von ozonisirtem O von 1,694 Vol.-% Ozongehalt 6,107 : 1000. Nach Schöne erhält man eine Lsg. mit 8,81 ccm O_3, wenn man H_2O mit ozonisirtem O von 3,92 Vol.-% Ozongehalt bei $18,2^0$ sättigt. Absorptionskoeffizient bei $16,5^0 = 0,366$ (B. **1873.** 1224). Vergl. auch Rammelsberg (**1873.** 603). Die im Handel unter verschiedenen Namen vorkommenden wässerigen Ozon-Lsgn. enthalten fast durchweg kein O_3, sondern Stickoxyde (Böttger, N. Rep. Pharm. **21.** 181), Chlorkalk (Vulpius, A. P. [3] **22.** 268), Cl (Keutmann, Pharm. C. H. **30.** 750). Vergl. Thoms (Ph. C. **31.** 51). Nach Jeremin (Bl. [2] **29.** 536; B. **1879.** 988) löst sich O_3 in wässeriger Oxalsäure-Lsg. und ist darin beliebig lange haltbar.

Die Bildungswärme von 48 g O_3 aus $O_2 + O_1$ beträgt nach Berthelot —29600 Cal. (C. r. **90.** 331). Die Zersetzungswärme für 1 g O_3 zu inaktivem O = 355,5 cal.) Hollmann, Arch. Neerland. des scienc. ex. et nat. **3.** 260). Sie beträgt nach v. d. Meulen (J. **1883.** 155) für 96 g O_3 72600 bis 73300 cal.

Das Absorptionsvermögen des O_3 für strahlende Wärme ist nach Tyndall bei weitem grösser als das des O (On heat etc. London **1863.** 333). Hautefeuille und Chappuis (C. r. **94.** 858) beobachteten im Absorptionsspectrum 11 dunkle Bänder, in folgender Tabelle nach fallender Intensität geordnet:

Ordnungs-Nr.	λ in $\frac{1}{1000000}$ mm	Breite	Ordnungs-Nr.	λ in $\frac{1}{1000000}$ mm	Breite
2	609,5 — 593,5	16	10	464,5 — 460	4,5
3	577 — 560	17	11	444	
5	535 — 527	6,5	4	547 — 544,5	2,5
6	508,5 — 502	6,5	7	492,5 — 491	1,5
8	484,5 — 479	4,5	9	484,5 — 479	1,5
			1	628,5	

Vergl. Hartley (Soc. **39.** 57).

Bei Gegenwart von N im O macht sich ein zweites, einem „Peroxyde des N" angehöriges Spectrum bemerkbar (Chappuis).

Nach Schuller (P. A. [2] B. **5.** 666) bemerkt man beim Durchleiten von O_3 durch eine Röhre aus Glas, die von einer fast rothglühenden Röhre aus Fe umgeben ist, ein um so stärkeres Leuchten, je reicher an O_3 das Gas war. Er schreibt das Leuchten der Zersetzung des O_3 zu. Dewar (Ch. C. **1888.** 1077) bemerkte das Auftreten von Licht, wenn er ozonisirte Luft oder O in einen evakuirten Raum eintreten liess. Das Phänomen tritt bei ozonisirtem O deutlicher auf als bei ozonisirter Luft. O_3 oder Ozonwasser mit H_2O zusammengebracht, zeigt mitunter Phosphoreszenz, mitunter nicht, ohne dass der Grund davon ermittelt werden konnte. Sterilisation des H_2O hatte keinen Einfluss auf die Erscheinung (Fahrig, Ch. N. **62.** 39).

Die Magnetisirungsfunktion des O_3 wurde von Schuhmeister (A. W. II. **83.** 45) und Becquerel (C. r. **92.** 348) viel höher gefunden als die des inaktiven O.

Konstitution des Ozons. Aus der Beobachtung von Andrews und Tait (P. A. **102.** 249), dass bei Umwandlung des O in O_3 Vol.-Verminderung eintrete, sowie namentlich aus der Dichtebestimmung von Soret und Brodie (ll. c.) ist für das Ozon die Molekularformel O_3 und, wie man gewöhnlich annimmt, die Strukturformel

$$\begin{array}{c} O \\ \diagup \diagdown \\ O-O \end{array}$$

zu folgern, während die Konstitution des inaktiven Sauerstoffs durch $O=O$ wiedergegeben werden kann. Dieser angenommenen Konstitution entsprechend zerfällt O_3 auch sehr leicht nach der Gleichung $O_3 = O_2 + O$ in inaktiven O und freie O-At., die sich zu O_2 vereinigen oder, falls ein oxydabler Körper zugegen, kräftige Oxydationswirkung ausüben.

Chemisches Verhalten. Durch Erhitzen auf 300 bis 400° wird O_3 unter Vol.-Vermehrung in inaktiven O zurückverwandelt (Schönbein, Soret, Marignac). Nach Andrews findet die Zersetzung schon bei 237° statt (siehe auch Andrews und Tait), bei dem durch elektrische Funken dargestellten bei 200° (Baumert), bei dem aus $KMnO_4$ erhaltenen bei 150°. Von dem bei niedriger T. dargestellten O_3 zersetzt sich ein Theil schon bei gewöhnlicher T. (Hautefeuille und Chappuis). Elektrolytisches O_3, wenn es auch zur Verhütung einer Beimengung von H aus angesäuerter Kupfervitriol-Lsg. dargestellt war, bildet beim Erhitzen H_2O (Williamson, A. **54.** 127). Nach Baumert (P. A. **89.** 38; **99.** 88) entsteht die durch die Formel H_2O_3 geforderte Menge H_2O. Die H_2O-Bildung wird von Soret bestritten. Aus reinem trockenem O dargestellt, nimmt das Gas beim Erhitzen genau das ursprüngliche Vol. an (Andrews und Tait, v. Babo und Claus, A. Suppl. **2.** 297, Soret). Das O_3 aus BaO_2 wird durch Sonnenlicht und durch Erhitzen auf 75° in inaktiven O umgewandelt (Houzeau). Das vermittelst P dargestellte O_3 liefert nach Schönbein beim Erhitzen kein H_2O, nach Leeds (Ch. N. **43.** 97, bestritten von Kingzett, Ch. N. **43.** 127) liefert es solches zufolge seines Gehaltes an dampfförmigem H_2O_2. Es wird von einer Anzahl von Körpern zerstört, ohne dass diese dabei verändert werden: von Pt-Schwamm (Williamson), von Pt-Mohr (Mulder und van der Meulen, R. **1.** 167, bestritten von Volta, G. **9.** 521), durch die Oxyde der Edelmetalle, die Hyperoxyde von Mn, Pb, Co, Ni, die Oxyde des Fe und Cu (Schönbein), in unbegrenzter Menge durch geringe Quantitäten von MnO_2 und CuO unter Herstellung des ursprünglichen Vol. (Andrews und Tait), ebenso durch KOH (Soret). Durch Schütteln mit H_2O, Kalk- oder Barytwasser, verschwindet das O_3 (Andrews und Tait). H_2O nimmt in Berührung mit O_3 dessen Eigenschaften an (Williamson, Meissner, Untersuchung über d. Sauerstoff, Hannover 1863). Bei der Zerstörung des O_3 durch Kalkwasser bildet sich ein körniger Niederschlag, wobei die Flüss. unfähig wird, Jodkaliumstärkekleister zu bläuen, diese Eigenschaft aber beim Ansäuern ohne Wiederauftreten des Ozongeruches zurückerlangt. Nach Marignac wird das O_3 weder von H_2O, noch von Barytwasser verändert. Nach Schöne (B. **1873.** 1224; A. **171.** 87) wirkt O_3 auf H_2O nicht oxydirend,

es entsteht kein H_2O_2, es erfährt in Berührung mit H_2O eine theilweise Umwandlung in inaktiven O, welche nach 3 Tagen zur Hälfte vorgeschritten, nach 15 Tagen beendigt ist. Nach Palmieri erfährt O_3 schon beim Passiren einer langen Glasröhre Zersetzung (C. r. **74.** 1266), und zwar infolge der Reibung (Houzeau, C. r. **74.** 1267). Das sonstige chemische Verhalten des O_3 lässt sich kurz dahin zusammenfassen, dass es eines der wirksamsten Oxydationsmittel ist, seine volle Wirksamkeit jedoch meist nur bei Gegenwart von H_2O entfaltet. Trockenes O_3 lässt unverändert: Zn, Cu, Ag (Marignac, Volta G. **9.** 521), KJ (v. Babo), Tl, Pb, As (Schönbein), selbst leicht oxydirbare organische und anorganische Substanzen, wie Sulfide, Jodide, H_2S, SO_2, Manganosalze, Bleisalze, Ferrocyanide, organische Säuren und Farbstoffe. Nach Andrews und Tait oxydirt auch vollkommen trockenes O_3 As, verändert, ohne dessen Gewicht merklich zu vermehren, das Aussehen des Ag, raubt dem Hg seine Beweglichkeit und bewirkt, dass es dem Glase anhaftet. Bei längerer Berührung mit Hg dehnt es sich um 0,75 bis 0,8 der bei der Ozonisation eingetretenen Kontraktion aus. Hg wird, nach v. Babo und Claus, von trockenem O_3 oxydirt, ebenso nach Volta (l. c.). Bei den meisten durch O_3 ausgeübten Oxydationswirkungen entsteht keine Vol.-Aenderung; das Gas, das nach der Oxydation zurückbleibt, ist inaktiver O : $O_3 - O = O_2$ (Soret, v. Babo und Claus), O_3 wirkt somit bloss mit 0,33 seines Gewichtes oxydirend. Nach Schönbein oxydirt es freien H nicht, nach v. Babo H_2O zu H_2O_2 nur bei Gegenwart einer andern oxydablen Substanz (siehe oben Schöne) oder von N. Bei Gegenwart von N entsteht kein H_2O_2 und der N wird von elektrolytischem O_3 unter diesen Umständen nicht oxydirt (Carius, A. **174.** 1), wie Schönbein behauptet. Wenn auch nicht direkt, so kann O_3 doch durch Vermittelung von Ae. in H_2O_2 umgewandelt werden. N_2O_3 wird durch O_3 bei Gegenwart von H_2O sehr rasch zu HNO_3, bei Abwesenheit desselben zu N_2O_4 oxydirt; tritt O_3 zu N_2O_4 bei Gegenwart von H_2O, so erfolgt rasche Bildung von HNO_3. Beide Reaktionen treten zwar auch bei Einwirkung des inaktiven O, jedoch bei weitem langsamer auf (Berthelot, A. ch. [5] **14.** 367). Gelber und amorpher P, ersterer unter Lichtentwickelung, werden durch O_3 schliesslich zu phosphoriger Säure, SO_2 zu H_2SO_4, H_2S zu H_2O und S, PH_3 zu phosphoriger Säure oxydirt (Schönbein). Nach Ogier (C. r. **85.** 957; **86.** 722) bildet O_3 mit J ausser J_2O_5 auch J_2O_3. Bei Einwirkung der elektrischen Entladungen auf ein Gemenge von Joddampf und O entstehen alle Oxydationsstufen von J_2O_3 bis J_2O_7 und vielleicht noch darüber. Die Halogenwasserstoffsäuren oxydirt O_3 zu H_2O und freiem Halogen, Pt-H und Pd-H zu H_2O und Metall (Volta, l. c.). O_3 wirkt selbst im Momente der Zersetzung durch Erhitzen auf CO nicht oxydirend, während dieses durch O_1 in CO_2 umgewandelt wird; dies spricht gegen den Zerfall von O_3 in $O_2 + O_1$ (Remsen, Am. **4.** 50). Kohle nimmt aus ozonhaltigem O das O_3 weg nach widersprechenden Angaben von Schönbein ohne oder mit Bildung von CO_2. S und Se bleiben darin ungeändert. Nach Pollacci wird S von O_3 oxydirt und ist seine Oxydation durch atmosphärische Luft auf den Ozongehalt derselben zurückzuführen (Rendiconti Reale Istituto Lombardo [2.] **17.** 198. Ch. C. **1884.** 484). Feuchtes O_3 wandelt alle Metalle, Au und Pt ausgenommen, in die O-reichsten Oxyde, alle Sulfide in

Sulfate um, zersetzt Jodide unter Abscheidung von J, weiterhin unter Bildung von jodsauren Salzen (Schönbein, Marignac). Mit KJ-Lsg. liefert es nach v. Babo (A. Sppl. **2.** 265) neben Kaliumhyperoxyd, jodsaurem Kalium und H_2O_2 freies J. Aus Stanno-, Ferro-, Mn- und Pb-Salzen werden SnO_2, Fe_2O_3, MnO_2, PbO_2 abgeschieden, Ferrocyankalium wird in Ferricyankalium umgewandelt. $Hg_2(NO_3)_2$, Hg_2SO_4, Hg_2Br_2, Hg_2Cl_2 werden durch O_3 vollständig oxydirt, das Letztere unter Bildung von ziegelrothem Quecksilberoxychlorid. Hg_2J_2 wird nur sehr langsam oxydirt. $AgNO_3$ und Ag_2SO_4 liefern bläulich-schwarzes AgO. AgCl und AgCN werden nur wenig angegriffen. $Pd(NO_3)_2$ und $PdCl_2$ geben PdO_2. Co- und Ni-Salze werden nur langsam verändert. Kobalt- und Nickeloxydul und -hydroxydul gehen leicht in die entsprechenden Peroxyde, neutrale Bleisalze langsam, basische rasch in PbO_2 über. Bleiacetat und -formiat liefern unter gewissen Umständen mit wenig O_3 gelbbraune Lsgn., die sich in Glasstöpselflaschen lange halten, durch HCl, H_2SO_4, NH_3 fleischfarben bis roth gefällt werden. Chromisalze geben CrO_3, bei Zusatz von Ae. Ueberchromsäure, Bi-Salze geben Wismuthsäure, $Fe_2(OH_6)$ bei Gegenwart von KOH eisensaures Kalium, trockener S gibt SO_2 ohne SO_3, feuchter S bloss H_2SO_4, bei Gegenwart von Basen deren Sulfate; analog verhalten sich Se und Te. Die Sulfide von K, Na, Ba, Sr, Ca, Cu, Sb, Zn, Cd werden in Sulfate, die des Co und Ni erst in Sulfate, dann in Peroxyde umgewandelt. Goldsulfid gibt metallisches Au und H_2SO_4. Quecksilbersulfid wird nur langsam angegriffen. Mn-, Pd-, Pb-Sulfid liefern die entsprechenden Hyperoxyde und H_2SO_4 (Abbé Mailfert, C. r. **94.** 860, 1186). Palladiumchlorürpapier wird durch O_3 dunkel (Schneider, Fr. **1883.** 81). Neutrale Lsg. von $MnSO_4$ liefert mit O_3 hydratisches MnO_2, schwachsaure Lsg. nimmt ausserdem eine rosenrothe Färbung an. Bei Gegenwart von mehr als 10 % H_2SO_4 wird ohne Fällung $HMnO_4$ gebildet. Bei Anwesenheit von über 30 % H_2SO_4 entsteht Manganisulfat, je konz. die $MnSO_4$-Lsg., um so mehr H_2SO_4 ist nothwendig, um die Bildung von MnO_2 hintan zu halten. Manganonitrat in verd. Lsg. mit 5 bis 48 % HNO_3 gibt $HMnO_4$ ohne Niederschlag. Eine konz. Lsg. des Salzes wird vorübergehend gelblich gefärbt, wahrscheinlich von Manganinitrat, schliesslich entsteht MnO_2 neben $HMnO_4$. Neutrale Lsg. von $MnCl_2$ lässt MnO_2 als Hydrat, verd. und angesäuerte Lsg. $HMnO_4$ entstehen. Bei Gegenwart von sehr viel HCl wird sie braun und entwickelt Cl. Auch Manganoacetat gibt MnO_2, bei Gegenwart von Essigsäure Manganiacetat (Maquenne, C. r. **94.** 795). Viele organische Substanzen werden kräftig oxydirt. So entsteht aus Aethylen durch eine oxydirend wirkende Verbindung hindurch Ameisensäure; Tannin, Gallussäure, Pyrogallol werden gebräunt, schliesslich vollkommen verbrannt. Im Blut wird der Farbstoff, das Eiweiss und der grösste Theil der organischen Substanzen zerstört (Virch. Arch., **10.** 483; vergl. Binz, Med. C. **20.** 721). Organische Farbstoffe werden durch Oxydation entfärbt, so Indigo unter Bildung von Isatin (Erdmann, J. pr. **71.** 209; A. u. P. Thénard, C. r. **75.** 458). Nach Houzeau wirkt konz. O_3 auf Indigschwefelsäure 40mal so stark bleichend als Cl, dabei entsteht H_2O_2 (C. r. **75.** 349). Nach Goppelsröder (D. **219.** 540) rührt die Entfärbung der Ränder von mit Indigo gefärbten Baumwollstücken von O_3 her, werden Anilinfarben durch O_3 bei Gegenwart von H_2O entfärbt und lässt

sich O_3 zur Hervorrufung von Anilinschwarz verwenden. Die Pflanzenfarben der Blätter und Blüthen werden bei grossem Ozonaufwand vollständig gebleicht (Leeds, Ch. N. **40.** 86). Bezüglich der Wirkungsweise des O_3 beim Bleichen siehe auch Witz (D. **250.** 271). Guajaktinktur wird gebläut (Schönbein). Alk. wird rasch zu Aldehyd und Essigsäure noch rascher Ae. zu denselben Verbindungen oxydirt, daneben entsteht H_2O_2 (Houzeau, C. r. **75.** 142). Houzeau und Renard (J. **1873.** 319, 352) erhielten bei der Einwirkung von O_3 auf Leuchtgas Ameisensäure, Formaldehyd und eine schwere ölige stickstoffhaltige Flüss., Ozobenzol (vielleicht Nitrobenzol, entstanden durch Einwirkung von bei der Ozonisation sekundär gebildeter HNO_3) ähnlich Maquenne (Bl. [2] **37.** 298). Aus Aethylen gewann Letzterer durch O_3 dieselben Produkte und eine geringe Menge einer Flüss., schwerer als H_2O, selbstzersetzlich, möglicherweise in Beziehung stehend zu Houzeau's (l. c.) Ozobenzol, und wahrscheinlich stickstoffhaltig. Mit Benzol und konz. H_2SO_4 bildet ozonisirte Luft Nitrobenzol; Methan reagirt nicht auf fertiges, sondern auf durch Effluvium erst entstehendes O_3 (vergl. auch Legler, B. **1885.** 3343). Nitroglycerin, Dynamit, Jod- und Chlorstickstoff explodiren in O_3 enthaltenden Gefässen, Kaliumpikrat zersetzt sich darin langsam, Schiesspulver verändert sich beträchtlich innerhalb sechs Wochen (Jouglet, C. r. **70.** 539). Terpentin und Zimmtöl, wie auch andere ätherische Oele, die sogen. Ozonträger, absorbiren O_3 vollständig, ohne dass dabei inaktiver O entsteht. Bezüglich der Wirkung von O_3 auf andere organische Verbindungen siehe Gorup-Besanez (A. **110.** 85, **118.** 232, **125.** 207).

Erkennung. Zum qualitativen und quantitativen Nachweise des O_3 verwendete Schönbein Jodkaliumstärkepapier (Schönbein's Ozonometer), welches jedoch Fischer (P. A. **66.** 168) verwirft, weil es bei Gegenwart von Säuren auch von O gebläut wird, von Cloez (C. r. **43.** 38), Campani (Cimento **4.** 112), Held (Ch. C. **1862.** 695, 886), Begemann (A. P. **113.** 1), Houzeau und Huizinga (J. pr. **102.** 193) für unverwendbar gehalten wird, weil die Bläuung auch von salpetriger Säure und HNO_3, von Dämpfen ätherischer Oele oder durch Licht hervorgerufen werden kann. Kingzett setzt daran aus, dass die Wirkung leicht zu weit gehe, indem KJO_3 entstehe. Er empfiehlt zur Bestimmung des atmosphärischen O_3 Jodcadmiumstärkepapier. Leeds (Ch. N. **38.** 224, 235, 249, 227) und Kingzett (Ch. N. **38.** 249) weisen auf die mögliche Verwechselung mit H_2O_2 hin. Darenberg (C. r. **86.** 1203, 1346) und Lévy (C. r. **86.** 1263) verwerfen dieses Ozonoskop, weil die Bläuung bei Vorhandensein von Substanzen, welche sie hindern, der O_3-Menge nicht proportional ist. Zu diesen Substanzen zählt Potilitzin (J. **1880.** 246) CO_2, weil es Jodstärke beim Durchleiten entfärbt. Aus diesen Gründen und weil die Bläuung abhängig ist vom Feuchtigkeitszustande der Atmosphäre und der Hygroskopizität des Papiers, zieht Schöne (B. **1880.** 1508) das schon von Böttger (J. pr. **95.** 311) empfohlene Thalliumhydroxydulpapier vor, welches zwar weniger empfindlich ist als KJ-Stärke, aber wenigstens von salpetriger Säure nicht verändert wird. Nur muss bei Anwendung des Böttger'schen Ozonoskops die Gegenwart von H_2S (und H_2O_2) ausgeschlossen sein. Verwendet man KJ, so muss dieses vollkommen frei von KJO_3 sein, da sonst schon J durch CO_2

frei gemacht wird (Papasogli, G. **11.** 277); siehe auch Pellagri (La scienza applicata 1876). Das Tl-Papier, O_3-haltiger Luft ausgesetzt, bläut Guajaktinktur und Jodstärkekleister noch ehe es gebräunt erscheint. Nach Lamy (Bl. [2] **11.** 210) bräunt sich Tl-Papier auch in O_3-freier Luft und zeigt daher O_3 nur dann an, wenn gleichzeitig Guajaktinktur gebläut wird. Von Schönbein wurde auch die Entfärbung einer Indigo-Lsg. von bekanntem Wirkungswerth zur Bestimmung des O_3 verwendet, wogegen sich A. u. P. Thénard (C. r. **75.** 458) aussprechen. Huizinga hält auch die Bräunung von Manganosulfatpapier für zuverlässig. Fremy (C. r. **61.** 939) sieht bloss die Bildung von AgO auf blankem Silberblech als beweisend für die Gegenwart von O_3 an; ebenso Weltzien (J. **1866.** 261) und Houzeau, der jedoch die geringe Empfindlichkeit dieser Reaktion hervorhebt, da 10 mg O_3 in 50 l Luft keine merkliche Veränderung des Ag hervorrufen. Das von Houzeau mit Vorliebe verwendete Ozonoskop ist weinrothes Lackmuspapier, welches zur Hälfte in neutrale KJ-Lsg. getaucht, infolge der Bildung von KOH bei Einwirkung von O_3 auf KJ gebläut wird, wobei die nichtimprägnirte Hälfte, die ihre Farbe nur durch etwaigen Säure- oder NH_3-Gehalt der Atmosphäre ändern kann, zur Kontrole dient. Zur quantitativen Bestimmung des O_3 dient ihm die acidimetrische Messung des nach der Gleichung $O_3 + 2KJ + H_2O = O_2 + 2KOH + J_2$ freigewordenen KOH. Das Gas wird durch die mit einer bekannten Menge H_2SO_4 versetzte KJ-Lsg. geleitet, das ausgeschiedene J verjagt und die überschüssige Säure zurücktitrirt. Cloez (C. r. **52.** 527) und Fremy (C. r. **70.** 61) finden dass das Houzeau'sche Papier auch durch kleine Mengen von salpetriger Säure gebläut wird. Leeds empfiehlt (Ch. N. **38.** 224, 227, 235, 249) Papier, welches mit Jodkalium-Phenolphtaleïn oder Jodkalium-Alizarin getränkt ist, Prinzip wie bei Houzeau. Kingzett (Ch. N. **43.** 161; Ch. N. **38.** 243); vergl. Schöne (Ch. N. **43.** 149, 249) finden, dass die meisten Ozonoskope auf H_2O_2 gerade so reagiren wie auf O_3, was von Schöne (Bl. [2] **29.** 538) bezüglich Talliumoxydul-Lsg. bestätigt wurde. Nach Böttger wird mit Goldchlorid befeuchtetes Papier wohl von O_3 nach längerer Zeit dunkelviolett, hingegen nicht von N_2O_3 (Ch. C. **1880.** 719). Binz (Med. C. **20.** 721) bestimmt O_3 durch Schütteln mit Hg, Aufnehmen des entstandenen Hg_2O in Essigsäure, Ueberführung des Mercuroacetats in $HgCl_2$, weiterhin in HgS und Wägung des letzteren. Er hält (N. Rep. Pharm. **21.** 452) sowohl die Bläuung von Guajaktinktur als auch die Entfärbung von Indigschwefelsäure für eine brauchbare O_3-Reaktion. Bodländer (Gas **1889.** 158) bestimmt O_3 in Gasgemischen jodometrisch vermittelst KJ und $Na_2S_2O_3$. Zur Unterscheidung von aktivem (atomistischem) O und O_3 dient das Verhalten beider gegen N, CO und H_2O; O_1 oxydirt letzteres zu H_2O_2, N zu Stickoxyden, CO zu CO_2, während sich O_3 dem H_2O, N und CO gegenüber indifferent verhält (Remsen und Southworth (J. **1875.** 183; Baumann, B. **1884.** 283); vergl. Remsen und Keiser (Am. **4.** 454; Ch. N. **48.** 199); Leeds (B. **1879.** 1836; Ch. N. **48.** 25); Baumann (B. **1883.** 2146); Hoppe-Seyler (B. **1879.** 1551).

Antozon. Neben O_3, — elektrischem O, nahm Schönbein auch die Existenz eines + elektrischen aktiven O an, den er als Antozon bezeichnete, während er seine Verbindungen, oder die Substanzen, aus denen er durch Säuren entbunden wird, mit dem Namen Antozonide

belegte. Das aus BaO_2 durch H_2SO_4 entwickelte Gas hielt er für antozonhaltig. Antozon unterscheidet sich nach ihm von O_3 durch die Fähigkeit mit H_2O H_2O_2 zu bilden, durch die Indifferenz gegen Manganosalze und Bleiessig, durch das Vermögen, die durch O_3 hervorgerufene Bräunung von Mangansulfat- und Bleiessigpapier wieder aufzuheben und durch seine reduzirenden Wirkungen gegenüber der Uebermangan-, Chromsäure und dem Ferridcyankalium. Pt soll dadurch gegenüber dem O_3 positiv polarisirt werden; H_2O_2 selbst gehört nach Schönbein zu den Antozoniden. Nachdem schon früher von Babo, Houzeau, Struve (Z. **12.** 274), Meissner und von Schönbein (J. pr. **75.** 88) selbst mancherlei Beobachtungen gemacht worden waren, welche die Existenz des Antozons zweifelhaft erscheinen lassen, ist durch Engler und Nasse (A. **154.** 215) zweifellos nachgewiesen worden, dass das bei Autoxydation von P vermeintlich auftretende Antozon, welches namentlich durch die Fähigkeit, mit H_2O Nebel zu bilden, charakterisirt sein soll, nichts anderes ist wie dampfförmiges H_2O_2. Damit steht im Einklange, dass das sogen. Antozon sich nach Engler und Nasse nur dann bildet, wenn O_3 bei Gegenwart von H_2O zersetzt wird. Der Dampf von H_2O_2 kann bis zu einem gewissen Betrage recht gut neben O_3 bestehen und wird von Zinknatrium oder Natriumamalgam, von MnO_2 und $KMnO_4$ bei weitem weniger energisch zerstört als man gewöhnlich annimmt. Aus dem Gase, welches durch H_2SO_4 aus BaO_2 entwickelt wird, vermochten Engler und Nasse durch Abkühlung ein H_2O_2-haltiges Kondensat zu isoliren, während ozonisirter O entwich. Nach Löw (Z. **1870.** 609) ist Antozon O im Zustande freier At., d. i. Baumann's aktiver O; vgl. Leod (Soc. **37.** 118); Leeds (Ch. N. **41.** 16, **42.** 17, Am. **2.** 147, A. **200.** 286); Kingzett (Ch. N. **42.** 34, Soc. **37.** 192).

Anwendung des O_3: Zur Entfuselung von Whisky und zur Umwandlung von achtfach verdünntem Alkohol in Essigsäure (Wiedemann C. r. **74.** 1264), zum Konserviren von Fleisch, Milch und anderen Nahrungsmitteln (Boillot, C. r. **81.** 1258), zur Reinigung vergilbter Drucke (A. **118.** 232), in Form von Ozonträgern zum Bleichen von Elfenbein. Auch wurde „Ozonwasser“ mehrfach zu medicinischer Verwendung empfohlen.

Wasserstoff und Sauerstoff.

H bildet mit O zwei Verbindungen: das Wasser, H_2O und das Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2.

Wasser.

H_2O, Zeichen Aq. oder aq., MG. 17,96. Enthält in 100 Thln. 11,136 H und 88,864 O.

Geschichtliches. Bis gegen Ende des 18. Jahrh. für einen einfachen Körper gehalten, wurde es zum ersten Mal von Cavendish (Phil. Trans. **1784** u. Cr. A. **1785.** I. 324) durch Verbrennen einer Mischung von H mit der 2,5fachen Menge gewöhnlicher Luft synthetisch dargestellt, später durch Verpuffung von 1 Vol. O mit 2 Vol. H in einem luft-

leeren Gefässe. Lavoisier vermochte (Mémoires de l'Acad. des scienc. **1781.** 269) aus H_2O H abzuscheiden und so die Zusammensetzung des H_2O als einer Verbindung von H und O nachzuweisen. Die volumetrische Zusammensetzung wurde 1805 von Gay-Lussac und Humboldt genau ermittelt: 2 Vol. H und 1 Vol. 0. Neuerdings wurde die volumetrische Zusammensetzung des H_2O von Scott (Ch. N. **56.** 175) nochmals festgestellt.

Vorkommen. Dampfförmig in der Atmosphäre, flüssig als H_2O, fest als Eis, chemisch gebunden in Salzen und anderen Verbindungen als Krystall-, Halhydrat-, Konstitutionswasser, bildet es einen beträchtlichen Theil der Erdmasse.

Bildung. Durch rasche oder langsame Verbrennung von H und seinen Verbindungen vermittelst freien O oder solcher O-Verbindungen, die den O leicht abgeben. Die rasche Verbrennung des H findet unter Explosion statt, wenn 2 Vol. desselben mit 1 Vol. O, zu Knallgas gemischt, entweder höherer T. oder der Wirkung des elektr. Funkens ausgesetzt oder mit gewissen Metallen in Kontakt gebracht werden. Berührung mit Pt-Schwamm bewirkt vorerst langsame Verbrennung, sobald er aber infolge der Reaktionswärme glühend geworden ist, Explosion, des Gemisches. Bei Gegenwart von überschüssigem H oder O erfolgt die Bildung des H_2O durch Pt-Schwamm nur langsam. An freier Luft verliert Pt-Schwamm an Wirksamkeit, erlangt sie jedoch durch Glühen und Erkaltenlassen wieder. Auch mit Alk. oder H_2O angefeuchteter Pt-Schwamm bewirkt die Vereinigung von H und O ohne Explosion. Döbereiner (Schw. **34.** 91; **38.** 321, **39.** 159; **42.** 60; **63.** 465; Kastn. Arch. **2.** 225). War der Pt-Schwamm zu heftig geglüht worden, so bewirkt er nur langsame Verbrennung. Er wird in feuchter Luft rascher unwirksam als in trockener und gewinnt seine ursprüngliche Reaktivität durch Befeuchten mit HNO_3 und Trocknen bei 200° (Dulong und Thénard, A. ch. **23.** 440; **24.** 380). Das Zündvermögen wird ausserdem schon durch sehr geringe Mengen NH_3, H_2S, CS_2 aufgehoben, das durch NH_3 aufgehobene wird durch Cl oder HNO_3-Dampf wieder regenerirt (Schweigger, Schw. **63.** 375). Während Pt-Schwamm bei 0° schon merklich langsamer wirkt, zündet Asche von 3mal mit Ammoniumplatinchlorid-Lsg. getränktem Filtrirpapier noch in der Nähe von — 20° (Pleischl, Schw. **39.** 142, 201, 351), Delarive und Marcet (A. ch. **39.** 328). Auch Pt, durch Reduktion von Platinchlorid-Lsg. mit Natriumtartrat in der Hitze erhalten, wirkt ähnlich wie Pt-Schwamm, (Döbereiner, Schw. **47.** 133). Am grössten ist die Wirksamkeit von Pt-Mohr, die jedoch schon durch das blosse Erglühen beim Anblasen mit H auf die des Pt-Schwammes herabgesetzt wird (Döbereiner, J. pr. **1.** 114 und W. Ch. Henry, Phil. Mag. **6.** 354). Pt-Draht oder -Blech muss auf mindestens 50° erw. werden, um die Entzündung von Knallgas einzuleiten (Ermann, Abh. Acad. Berl. **1818.** und **1819.** 368 und Davy). Frischgezogener Draht wirkt wegen der dichteren Oberfläche erst bei 300°, nach öfterem Glühen schon bei 50 bis 60°, nach Eintauchen in HNO_3 und Trocknen bei 200°. Nach Behandlung mit H_2SO_4 und HCl leitet er die langsame Verbrennung schon bei gewöhnlicher T. ein und wird in einem lebhaften H-Luftstrome glühend. Pt-Feile wird in Knallgas heiss, zu-

sammengeknüllte Pt-Folie bewirkt im frischen Zustande Verpuffung. Durch mehrstündiges Liegen an freier Luft, durch einen trockenen Strom von Luft, von O, H oder CO_2 wird Pt gegen Knallgas indifferent. Durch Glühen oder Behandlung mit starken Säuren erlangt es seine Wirksamkeit zurück (Dulong und Thénard, l. c.). Aehnlich wie Pt, nur etwas weniger reaktiv verhält sich Ir-Schwamm, der sich in Knallgas unter Bildung von H_2O zwar erhitzt, aber keine Explosion hervorruft (Dulong und Thénard). Nach Döbereiner zündet er besser als Pt-Schwamm, sehr rasch aber Ir-Mohr. Os-Schwamm bildet H_2O bei 40 bis 50°, Rh-Schwamm bei 240 (Dulong und Thénard); Pd verhält sich wie Pt (Davy, Dulong und Thénard, Pleischl, Delarive und Marcet). Aehnlich Au (Delarive und Marcet). Ag, je nach seiner mehr oder minder feinen Vertheilung, wirkt bei 150 bis 350° (Dulong und Thénard, Delarive und Marcet). Aus Oxyd reduzirtes Cu nimmt aus Knallgas bei 264° vorerst nur den O auf, und das so entstandene Kupferoxyd oxydirt unter Erglühen den H, wird zu Cu, dieser wieder zu CuO u. s. w. In ähnlicher Weise wirken Co und Ni, sowie schwammiges Fe auf Knallgas. Mitunter steigert sich die durch diese Metalle herbeigeführte Oxydation des H bis zur Entzündung. Je kompakter diese Metalle, bei um so höherer T. fangen sie zu wirken an (W. Ch. Henry, Phil. Mag. **6.** 354; **9.** 324, Dulong und Thénard). Aehnlich wie Pt-Schwamm erglüht ein erw. Gemenge von zusammengefälltem Fe_2O_3 und CuO im H-Strome (Mahla, A. **81.** 255). Hg, selbst bis zum Sieden erh., wirkt nicht H_2O-bildend (A. und P. Thénard), hingegen Kohle, Bimsstein, Porzellan, Bergkrystall, Glas noch unterhalb 350° (Grothuss, Schw. **4.** 238, Gilb. **33.** 212, **58.** 345, **69.** 241). Viele fremde Gase erschweren die Entzündung des Knallgases durch Pt. Verhältnissmässig wenig ist dies der Fall bei H, O, NO und Luft (Turner, Edinb. Phil. **11.** 99; **12.** 311; vergl. W. Ch. Henry, l. c. und W. Henry, A. Phil. **21.** 364; **25.** 416, Turner und Faraday, P. A. **33.** 149, Graham N. Quart. J. Sc. **6.** 354, Baudrimont C. r. **41.** 177). Die geschilderte Fähigkeit des Pt erklärt Delarive durch die Bildung eines durch H leicht zersetzlichen Oxyds, welches das Metall befähigt als O-Ueberträger zu wirken, Graham durch Occlusion und eine gleichzeitige Aktivirung von H seitens des Pt. Vergl. Berthelot bei Occlusion des H. Nach Faraday wird durch das Metall gleichzeitig O und H auf seiner Oberfläche verdichtet und so zur Verbindung gebracht (vergl. Fusignari, Giorn. di Fis. **1825.** 259, Dulong und Thénard, Döbereiner, Schweigger, Osann).

Der elektrische Funke wirkt auf Knallgas gerade so wie eine angenäherte Flamme, eine glimmende Kohle, ein rothglühender Eisendraht zündend durch die T.-Erhöhung, wie diese an der Berührungsstelle, so jener auf der Funkenstrecke. Da bei der Entzündung einer noch so kleinen Knallgasmenge genügend Wärme produzirt wird, um die angrenzenden Theile zu entflammen, findet schliesslich, und zwar ungemein rasch, Entzündung der ganzen Gasmasse statt. Die Entflammung findet nicht mehr statt bei Gegenwart von 0,5 Vol. Aethylen, 0,83 Vol. $SiFl_4$, 1 Vol. CH_4, 2 Vol. H_2S, 2 Vol. HCl, 8 Vol. H, 9 Vol. O, 11 Vol. N_2O (Davy), 5 Vol. O, 4,7 Vol. H (Humboldt, Gay-Lussac, Gilb, **20.** 49), 1,5 Vol. C_2N_2, 2 Vol. NH_3, 3 Vol. CO_2, 4 Vol. CO_2, 6 Vol. N (W. Henry, A. Phil. **25.** 462). Entzündung tritt noch ein bei Zusatz von:

0,25 Vol. H_2S, 0,5 Vol. Aethylen, 0,5 Vol. NH_3, 1 Vol. SO_2, 2 Vol. CO_2, 3 Vol. CO oder HCl, 7 Vol. H oder N_2O, 10 Vol. Luft, 12 Vol. O, nicht mehr auf Zusatz von Vol.-Theilen der Gase in derselben Reihenfolge: 0,5, 1, 1, 2, 3, 4, 9, 12, 14. Die Gasmengen, welche die Explosion hindern, stehen in keiner einfachen Beziehung zu ihrer Wärmekapazität, wirken demnach nicht durch Wärmeentziehung allein (Turner, Edinb. Phil. **12.** 311). Der Funke bewirkt noch vollständige Verbrennung bei Gegenwart von mehr als 0,1 Vol. O im Vergleiche zum H oder 0,12 Vol. H im Vergleiche zu O. Gar keine Verbrennung findet statt beim Verhältnisse H : O = 1 : 0,065 Vol., zwischen diesen Grenzen unvollkommene Verbrennung (Regnault und Reiset, A. **59.** 208), vollständige Verbrennung bei Knallgas : CO_2 = 0,37 : 1 Vol. oder Knallgas : Luft = 0,17 : 1 Vol. oder nach Bunsen (Gasometr. Methoden 258), bei Knallgas : CO_2 = 1 : 2,82, Knallgas : H = 1 : 3,37, Knallgas : O = 1 : 9,35. 1 Vol. Knallgas entzündet sich nicht mehr bei Konstanz des Vol. und der T. während des Entzündungsversuches nach Zumischung von 2,89 Vol. CO_2, 3,93 Vol. H, 10,68 Vol. O. Indifferente Gase besitzen daher ein spezifisches Vermögen, die Vereinigung von H und O zu verhindern (Bunsen, Gasom. Meth. Braunschweig, 1857 S. 258).

Die Entflammungs-T. des H in Gasmischungen ist je nach der Menge und Natur des indifferenten Gases verschieden, sie beträgt für H und Luft 552°, H und O je nach der Menge des letzteren 530° bis 595° (Mallard und Le Chatelier, Bl. [2] **39.** 2). Die Geschwindigkeit der Knallgasexplosionswelle beträgt 2810 m pro Sekunde (Berthelot und Vieille, A. ch. [5] **28.** 289; C. r. **96.** 672). Der Explosionsdruck bei Verpuffung des Knallgases im geschlossenen Raume beträgt 9,8 Atm. und die T. im Momente der Explosion 2406 bis 3742° je nach dem Mengenverhältnisse von H und O (Berthelot und Vieille, C. r. **98.** 545, 601, 446, 705). Vergl. Bunsen (Gasometr. Meth. S. 258). Für die Beziehung zwischen Mengenverhältniss von H und O einerseits und Druck während der Explosion andererseits geben Berthelot und Vieille (ll. c.) folgende Werthe:

Detonirende Mischung	$H_2 + O$,	$2H_2 + O$,	$3H_2 + O$,	$4H_2 + O$,	$H_2 + 3O$,	$H_2 + 7O$,
Explosionsdruck in Atm.	9,8,	8,82,	8,02,	7,06,	8,69,	6,78.

H verbindet sich mit O in vollkommen trockenem Zustande (Dixon, Soc. **49.** 94). Die Knallgasexplosion lässt nach von Oettingen und Gernet (P. A. [2] **33.** 586) durch Photographiren des vermittelst eines rotirenden Spiegels erzeugten Spiegelbildes der durch Cu_2Cl_2 gefärbten Explosionsflamme eine Hauptwelle, mehr oder weniger parallel verlaufende Nebenwellen und geknickte polygonale Wellen von geringer Amplitude erkennen, welche den wahren Bewegungen der glühenden Metalltheilchen entsprechen; die Explosionsgeschwindigkeit = 2800 m pro Sekunde, Dauer der Explosion 0,001 Sekunde. Die Entzündung von Knallgas bei rascher Kompression (Biot, Gilb. **20.** 99) ist bloss die Folge der T.-Steigerung; denn bei allmählicher Zusammendrückung bis mehr als 50 Atm. (Delaroche, Schw. **1.** 172) und sogar bis 150 Atm. (Degen, P. A. **38.** 454), erfolgt sie nicht. Die von Hooke und Orkney (Gilb. **20.** 143) und Fischer (Scher. A. **3.** 123) behauptete Fähigkeit des H_2O, die Komponenten des Knallgases zu vereinigen, vermochte Saussure (Gilb. **47.** 180) nicht zu bestätigen.

Während die Explosion von Knallgas unter heller Lichterscheinung erfolgt, verbrennt in Luft ausströmender H nach der Entzündung mit ruhiger, schwach leuchtender, bläulicher Flamme zu H_2O (Lumen philosophicum, Chemische Harmonica von Deluc und Mussin-Puschkin; bezüglich tönender H-Flammen vergl. Faraday, A. ch. **8.** 363; Wheatstone, Phil. Trans. **1834.** 586; Schaffgotsch, P. A. **100.** 253; **101.** 471; **102.** 627; Tyndall, Phil. Mag. [4] **13.** 473; Schrötter, A. W. **24.** 18; Terquem, C. r. **66.** 1037; J. **1868.** 81). Das Knallgas verpufft in geschlossenem Raume ohne Geräusch mit blitzartigem, blendendem Lichtscheine, herrührend vom weissglühenden H_2O-Dampf (Döbereiner, Schw. **62.** 87). Die Entzündung pflanzt sich mit einer Geschwindigkeit von 34 M. in der Sekunde fort; das T.-Maximum während der Explosion beträgt 2844° (Bunsen), eine T., bei welcher der Dissociationsbetrag des H_2O 66,3 % ausmacht, so dass zur Zeit des T.-Maximums bloss 33,7 % des Knallgases verbrannt sein können. Vollständige Verbrennung wird erst dann erreicht, wenn die T. so weit gesunken ist, dass der H_2O-Dampf ohne Dissociation bestehen kann. Zur Ausnutzung der Hitze der mit O angeblasenen H-Flamme wurde das Knallgasgebläse konstruirt. Bezüglich der Literatur über dasselbe siehe Gmelin-Kraut, **1872.** I. (2) 48. Bezüglich der Nebenprodukte bei rascher Verbrennung von H im O oder in Luft siehe O_3 und H_2O_2; ausser diesen beiden genannten Körpern entsteht bei Verbrennung in Luft nach Leeds (Ch. N. **49.** 237) auch NH_4NO_2.

Die quantitative Zusammensetzung des H_2O wurde von Berzelius und Dulong (A. ch. **15.** 386) durch Ueberleiten von reinem, trockenem H über glühendes CuO, das vor dem Versuch und nach beendigter Reduktion ebenso wie das entstandene H_2O gewogen wurde, ermittelt: $CuO + H_2 = Cu + H_2O$. Der Gewichtsverlust des CuO repräsentirte die in der entstandenen bekannten Gewichtsmenge H_2O enthaltene Menge O. 3 Versuche ergaben:

	1.	2.	3.	Mittel
O	88,942,	88,802,	88,954,	88,90,
H	11,058,	11,191,	11,046,	11,10.

Der Versuch wurde von Dumas (A. ch. [3] **8.** 189 und J. pr. **26.** 449) unter Anwendung grösserer Vorsichtsmassregeln in Bezug auf Reinigung und Trocknung des H, sowie Umrechnung der Wägungen auf den luftleeren Raum wiederholt und dabei in 100 Thln. H_2O 88,864 Gewichtstheile O und 11,136 Gewichtstheile H gefunden. Erdmann und Marchand (J. pr. **26.** 461) fanden nach einer wesentlich ähnlichen Methode im H_2O 88,872 % O und 11,128 % H. Die Schlussfolgerung bezüglich des AG. des O, sowie neuere Versuche der Ermittelung der Zusammensetzung des H_2O siehe bei O. Die volumetrische Zusammensetzung des H_2O, genau von Gay-Lussac und Humboldt 1805 ermittelt, wird in Vorlesungen auf zweierlei Art gezeigt, entweder durch Elektrolyse von mit H_2SO_4 angesäuertem und zur Verhütung von Ozonbildung heissem H_2O oder durch Verpuffung eines gemessenen Vol. Knallgas und Vergasung des gebildeten H_2O im Eudiometer. Zur Elektrolyse des H_2O dient eine Zersetzungszelle, in welcher über jeder Elektrode ein mit angesäuertem H_2O gefüllter, graduirter Glascylinder hängt, oder der bekannte, von A. W. Hoffmann angegebene Apparat.

Auch für die Demonstration der volumetrischen Zusammensetzung des H_2O vermittelst Synthese hat A. W. Hoffmann einen sehr zweckmässigen Apparat konstruirt. (Abbildungen siehe Roscoe-Schorlemer I. 1877, S. 174 und 177, Michaelis, 1878, I. Abth. 146 bis 149.) Bezüglich Zerlegungen des H_2O durch Metalle siehe bei H. Apparate zur Demonstration der Synthese des H_2O finden sich des Weiteren angegeben: von Wöhler — durch Verbrennung (A. **157.** 111), Müller (B. **1876.** 1627), Piccard — getrenntes Zuleiten des H und O in ein Gabelrohr aus Pt, das bloss anfangs erh., während der Verbrennung von selbst weiss zu glühen fortfährt, Auffangen von kondensirtem H_2O (B. **1877.** 180), Rosenfeld (B. **1881.** 2102), Ladenburg, Gewichtssynthese (B. **1883.** 1478).

Die Bildungswärme des H_2O beträgt nach Thomsen (Thermochem. Unters. Leipzig, **1882.** 52) 68357 cal. f. 18 g, 68376 cal. für das Mol. H_2O, wenn O = 16 und H = 1,005 angenommen wird; nimmt man O = 15,96 und H = 1, so ist die Bildungswärme = 68207 cal.; ermittelt durch Verbrennung unter konstantem Drucke bei 18°, reduzirt auf 0°: 68,340 cal., 68252 cal. bei konstantem Drucke, bezogen auf die mittlere spez. Wärme des H_2O zw. 0° und 100° (Schüller und Wartha, P. A. [2] **2.** 381), für H_2O = 17,96, 68461 cal., bei konstantem Drucke, 67644 cal. bei konstantem Vol., mit Eiscalorimeter bestimmt (Than, P. A. [2] **14.** 418), Aeltere Angaben: 69486 cal. (Dulong, Gmelin-Kraut **1877.** I. 1. 290), 69584 cal. (Hess, ibid.), 69332 cal. (Grassi, ibid.), 68433 cal. (Andrews, ibid.), 68924 cal. (Favre und Silbermann, A. ch. [3] **34.** 399) sämmtlich bei konstantem Drucke, 67616 cal. (Andrews, l. c.) bei konstantem Vol. Die Bildungswärme des H_2O bei konstantem Drucke und T° zwischen 0° und 100° beträgt 68496 — 7,7 T., wenn dasselbe tropfbar flüssig, oberhalb 100° 58069 + 1,65 (T — 100), wenn es dampfförmig auftritt, bezogen auf H_2O = 18 und spez. Wärme des H_2O bei 18°.

Das in der Natur vorkommende H_2O einschliesslich des Meteorwassers ist niemals rein. Im Niederschlagswasser finden sich neben im Verhältnisse ihrer Löslichkeit gelöstem O und N alle sonstigen Bestandtheile der Atmosphäre namentlich zu Beginn des Niederschlages: $(NH_4)_2CO_3$, CO_2, NH_4NO_2, NH_4NO_3, H_2O_2 (Schönbein N. Rep. Pharm. **18.** 364, Struve, C. r. **68.** 1551, Schmid, J. pr. **107.** 60), Spuren von NaCl, Ca- und Mg-Salzen, anorganischer, organischer und organisirter Staub, nach Chatin (C. r. **32.** 669) und Marchand (Instit. **1852.** 116), sogar J und nach Marchand auch Br. Diesen Beobachtungen bezüglich J und Br wurde von Macadam (Chem. Soc. G. J. **6.** 166) und Martin (C. r. **37.** 487) entschieden widersprochen. Barral (C. r. **34.** 283, 824, **35.** 425) fand Br nur einmal. Die Anwesenheit von H_2O_2 wurde von Houzeau (C. r. **66.** 314) bestritten. In jenem H_2O, welches einmal mit der Erdoberfläche und den verschiedenen Gesteinsarten im Innern der Erdrinde in Berührung gekommen ist, finden sich in Form von Salzen hauptsächlich Na, Ca, Mg, in geringerer Menge Al, Fe, CO_2, H_2SO_4, HCl, in Spuren Kieselsäure, mitunter H_3PO_4 und, falls es mit in Zersetzung begriffenen organischen Substanzen in Berührung gekommen ist, organische Materie, NH_3, HNO_2, HNO_3. Die sogen. Mineralwässer können noch die verschiedenartigsten anderen Substanzen ent-

halten. Eine Anzahl hier nicht aufgezählter Verunreinigungen kann endlich durch rein lokale Veranlassungen ins H_2O gelangen. Näheres hierüber ist in Spezialwerken nachzusehen.

Natürlich vorkommende Wässer werden durch Destillation soweit gereinigt, wie es für den Gebrauch nothwendig ist. Die Blase des Apparates besteht aus Cu, bei grösseren Apparaten aus Fe, das Kühlrohr aus Ag, oder bleifrei gelöthetem Cu. Der erstübergehende Antheil enthält die Hauptmenge des NH_3 und flüchtige organische Substanzen neben CO_2, O und N. Nach Bohlig (A. **125.** 21) enthält destillirtes H_2O auch bei Verwerfung des erstübergegangenen Antheiles fast immer NH_3. Die Dest. wird bis auf 0,25 des ursprünglichen Vol. fortgesetzt, so dass bloss die mittlere Hälfte als destillirtes H_2O benutzt wird. Hat man dem H_2O vor der Dest. etwas Kaliumpermanganat und NaOH zugefügt, so ist das Dest. fast frei von organischer Substanz. Gewöhnliches dest. H_2O nimmt schon nach mehrtägigem Stehen in Glassgefässen Glasbestandtheile und aus der Atmosphäre neben anderen Bestandtheilen derselben hauptsächlich organische Substanzen auf. Stas (Unters. üb. d. Gesetze der chem. Prop. übersetzt von Aronstein, Leipzig, **1867.** 110, und J. **1867.** 134) stellt vollkommen reines H_2O folgendermassen dar: Quellwasser, mit 4 bis 5 % einer konz. Lsg. von K_2MnO_4 24 Stunden stehen gelassen, dann noch mit etwas K_2MnO_4-Lsg. und Kalilauge versetzt, wird aus einer Blase, die zu 0,8 davon angefüllt ist, und eine Schutzvorrichtung gegen das Ueberspritzen besitzt, anfangs langsam, nach Aufhören des Schäumens rascher dest., das erste Zwanzigstel wird beseitigt, das Dest. mit Hülfe eines Pt-Kühlers nochmals, eventuell unter Zusatz von Kaliumhydrosulfat behufs Bindung von etwa übergegangenem NH_3, dest. Darstellung von ammoniakfreiem H_2O siehe auch J. S. Thomson (Ch. N. **40.** 18). Fast frei von gelösten Gasen gewinnt man dest. H_2O durch Auskochen in einem Glasgefässe mit ausgezogenem und verengtem Halse und Zuschmelzen desselben während des Kochens oder unmittelbar nach demselben. Bunsen (Gasom. Meth. Braunschweig, **1857.** 151). Völlig N-frei ist H_2O nach Grove (Soc. [2]. **1.** 263) überhaupt nicht zu erhalten.

Eigenschaften. H_2O, bei gewöhnlicher T. flüssig, existirt bei dem Drucke von 1 Atm. unterhalb 0° in festem Zustande als Eis, oberhalb 100° als Dampf.

a) *Eis.* Schmelz- und Erstarrungspunkt = 0°. Im Vakuum kann nach Schrötter das H_2O selbst bis —12° im überschmolzenen Zustande verharren (A. W. **10.** 527), von Fahrenheit schon 1714 beobachtet, und bleibt auch bei —24° flüssig, wenn es, ein verschraubtes Gussstahlrohr vollständig erfüllend, an der Ausdehnung, die mit dem Gefrieren verbunden ist, durch die Gefässwand behindert ist (Boussingault, C. r. **73.** 77, A. Suppl. **8.** 390; Despretz, siehe auch Martins und Chancel, A. ch. [4.] **26.** 548; Krebs, P. A. **146.** 494; Rüdorff, B. **1870.** 60). H_2O gefriert in Kapillaren von 0,1 Zoll Durchmesser bei —13°, in solchen von 0,005 Zoll Durchmesser unterhalb —15° (Sorby, Phil. Mag. **4.** 1805.) H_2O, welches irgend welche Substanzen gelöst enthält, gefriert bei niedrigerer T. als reines. In vielen Fällen ist die durch mol. Mengen gelöster Verbindungen in gleichen Mengen H_2O hervorgerufene

T-Erniedrigung konstant und zwar = 47° für 1 Mol. der Verbindung gelöst in 100 Mol. H_2O, Raoult (A. ch. [6] 2. 66). Die Ueberschmelzung des Eises zeigt sich auch bei Verhinderung der Berührung mit den in der Luft suspendirten Staubtheilchen. So konnte nicht bloss Gay-Lussac H_2O durch Bedecken mit einer Oelschicht bei —12°, sondern auch Schröder (A. 109. 45) dasselbe durch Kochen und Verschliessen des Kolbenhalses mit einem Baumwollpfropfen bei —6 bis 9° in flüssigem Zustande erhalten. Bei überschmolzenem Eise genügt die Berührung mit Luft oder mit scharfkantigen festen Körpern, namentlich bei gleichzeitiger Bewegung, um Krystallisation herbeizuführen, dabei steigt die T. freiwillig bis 0°; das so erhaltene Eis zeigt den normalen Schmelzpunkt. Hingegen wird der Schmelzpunkt des Eises durch Druckvermehrung erniedrigt, von J. Thomson (J. **1850.** 47) und Clausius aus der mechanischen Wärmetheorie deduzirt und von W. Thomson, speziell am H_2O experimentell bestätigt. Nach W. Thomson (Phil. Mag. [3] **37.** 123) beträgt die Gefrierpunktserniedrigung für je 1 Atm. Druckzunahme 0,0075, nach Dewar (L. R. Soc. Proc. **30.** 533) 0,0072° zwischen 25 und 700 Atm. Bei 13000 Atm. schmilzt das Eis bei —18° (Mousson, P. A. **105.** 161). Damit hängt vielleicht die von Faraday als Regelation bezeichnete Erscheinung zusammen. Sie besteht in einer oberflächlichen Schmelzung beim Zusammenpressen zweier Eisstücke unterhalb 0°. Die Regelation spielt nach Tyndall eine wichtige Rolle bei der Bildung und Bewegung der Gletscher. Krystallform des Eises hexagonal (vergl. Decharme, C. r. **96.** 869). Härte 1,5. Es ist in dicken Schichten sowie das flüssige H_2O blau, leitet schlecht die Wärme, nicht die Elektrizität, wird aber durch Reiben elektrisch. SG. 0,9268 Osann (Kastn. Arch. **19.** 95), 0,918 Brunner (P. A. **64.** 113), 0,975 bis 0,978 Dufour (N. Arch. phys. nat. **8.** 89, C. r. **34.** 1079, J. **1860** und J. **1862**, 45), 0,922 gegen H_2O von 4° Duvernoy (P. A. **117.** 454, J. **1862**, 45), 0,91674, bezogen auf H_2O von 0° Bunsen (P. A. **141.** 3). Linearer Ausdehnungskoeffizient = 0,0000375 Brunner (P. A. **64.** 116), siehe auch Struve (P. A. **66.** 298) und Marchand (J. pr. **35.** 254). Das H_2O dehnt sich im Momente des Gefrierens um $\frac{1}{11}$ seines Vol. aus, vermag daher, in natürliche oder künstliche Hohlräume derart eingeschlossen, dass es sie vollständig erfüllt und keinen Ausweg hat, sprengende Wirkung auszuüben (Barthelemy, C. r. **70.** 146). Das natürliche Eis ist durchsichtig, das durch künstliche Abkühlung erhaltene gleicht dem natürlichen, wenn es zwischen 0 und 1,5° entstanden ist. Unter —3° gebildetes ist weisslich und weniger dicht; die weisse Farbe nimmt mit fallender Bildungs-T. zu, die Dichte ab. Am kohärentesten ist das durchsichtige Eis. Grund der Undurchsichtigkeit sind kleine Luftbläschen von 0,01 bis 0,5 mm Durchmesser und unregelmässige Anordnung der elementaren Eiskrystalle (Pictet, N. Arch. ph. nat. **59.** 154). Nach Turretini (J. **1877.** 54) wird das Eis auch bei niedrigster T. durchsichtig beim Durchleiten eines Luftstromes, der die kleinen Luftbläschen im Momente ihres Entstehens mitreisst. Die Schmelzwärme des Eises beträgt nach Laplace und Lavoisier (Mém. de l'acad. **1780.**) 75, Jamin (C. r. **70.** 715, 929) berechnet aus denselben Versuchen 79,4. Vergl. Renou (C. r. 70, 929, 1043). Pravostaye und Desains (A. ch. [3] **8.**) fanden

79,1, Regnault (A. ch. [3] **8.** 5) 79,06 cal. (Siehe auch Wilke, Abh. d. Schwed. Acad. **34** und Gadolin, Nova acta Soc. Upsal. 5.)

b) *Flüssiges Wasser*, SG. bei $4^0 = 1$; das Dichtemaximum liegt in der Nähe von $+4^0$. Darüber liegen differirende Angaben vor: 3,68 Neumann (P. A. **113.** 382), 3,8 Plücker und Geissler (P. A. **86.** 238), 3,86 Frankenheim nach Pierre's Versuchen (P. A. **86.** 451), 3,87 Hagen (Abh. Berl. Acad. 1855 Abth. 1), 3,89 Gay-Lussac (A. ch. **2.** 130), 3,89 Blagden und Gilpin, 3,9 Hallström (P. A. **1. 34.** 220), 3,945 Joule und Playfair (Phil. Mag. **33.** 41), 3,99 Charles, 4,0 Despretz (A. ch. **70.** 45), 4,07 und 4,04, Rosetti (A. ch. [4] **10.** 461), 4,08 Kopp (P. A. 72. 1), 3,945, F. Exner (A. B. **68.** 463), 4,01. Das Dichtemaximum selbst = 1,00015802 Bornetti (P. A. [2] B. **8.** 805), 1,0001340 Rosetti, l. c. Nach Van der Waals (Arch. Neerland. **12.** 457) fällt die T. des Dichtemaximums mit steigendem Drucke und liegt nach Marshall, Smith und Osmond bei 180 Atm. bei $1,3^0$ (P. A. [2] B. **7.** 253, 752); nach Tait ist die Erniedrigung der T. des Dichtemaximums direkt dem Drucke proportional (P. A. [2] B. **7.** 752). Die Ausdehnung des H_2O von 0^0 bis -9^0 ist 12mal so gross wie die von +4 bis 0^0, wie aus folgenden von Despretz ermittelten Werthen hervorgeht:

T.	$+4^0$,	0^0,	-5^0,	-9^0
Vol.	1,0000000,	1,0001269,	1,0006987,	1,0016311

Der Ausdehnungskoeffizient des H_2O mit Berücksichtigung der Ausdehnung des Glases beträgt nach Mascart (P. A. [2] B. **10.** 13) $136,3.\ 10^{-6}$, übereinstimmend mit der Angabe Rosetti's (J. 1867. 45) und sehr nahe kommend dem von Wartha gefundenen Werthe $136.\ 10^{-6}$. Vergl. Rosetti A. ch. [4] **17.** 370. Das Vol. bei $4^0 = 1$ gesetzt, ist das Vol. bei $T^0 = 1,0001222\ (1 - 0,000060.\ T. + 0,0000075\ T^2)$, Kurz (P. A. [2] B. **10.** 14). Bezüglich Ausdehnung des H_2O zwischen 0^0 und 50^0 unter 1 bis 3000 Atm. siehe Amagat (C. r. **105.** 1120), Pickering (Ch. N. **59.** 249) konstatirt plötzliche Aenderungen in der Ausdehnung des H_2O zwischen 10^0 und 15^0 sowie zwischen 50^0 und 60^0.

1 ccm H_2O von 4^0 wiegt im luftleeren Raume 1 g. Der Kompressionskoeffizient beträgt nach Cailletet (C. r. **75.** 77) bei 705 Atm. und 8^0 0,0000451, nach Oerstedt = 0,000045, nach Regnault = 0,000047, nach Grassi nimmt er mit steigender T. ab (A. ch. [3] **31.** 437) und nach Rankine (Phil. Mag. [4] **1.** 548) ist er umgekehrt proportional dem Produkte aus Dichte und absoluter T. Nach Tait (P. A. [2] B. **9.** 374) ist die wahre Kompressibilität bei 15^0: $\frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dp} = 0,00698\ (1 - 0,05\ p)$. Die Steighöhe des H_2O in einem Rohre von 1 mm Radius = 14,453, Oberflächenspannung = 7,226, Maggie (A. Phys. [2] **25.** 421, vergl. Quincke (J. **1870.** 3. 4). Die Steighöhe im cylindrischen Glasrohre von 1 mm Radius bei $t^0 = 15,336 - 0,02875\ t$ (Frankenheim, P. A. **72.** 178), $15,332 - 0,0286\ t$ (Brunner, P. A. **70.** 481). Bezüglich der Steighöhe des H_2O in porösen Körpern siehe Decharme (A. ch. [5] **3.** 417). Die Kapillarausflusskoeffizienten von H_2O verschiedener T. zwischen 10 und 20^0 bilden eine geometrische Reihe mit dem Koeffizienten 1,025 Guérout (C. r. **79.** 1201) vergl. Baumgartner (P. A. **153.** 44), O. E. Meyer

(P. A. **153.** 619, Jubelb. **1.** 1874, Hagen (A. B. **1854** und **1869**). Bezüglich der Verminderung der Oberflächenspannung durch einen Tropfen Flüss. von geringerer Oberflächenspannung siehe Obermayer (P. A. **151.** 130).

Sied. unter 760 mm Druck = 100°. Der Dampf nimmt das 1700fache des H_2O-Vol. ein. Wärmeleitungskoeffizient = 0,00154 in qcm und Zeitsekunden, Winkelmann (P. A. **153.** 481), 0,0022 bis 0,00245, berechnet auf qcm-Sekunden (Bottomley, L. R. Soc. Proc. **28.** 462, Weber, Vjschr. der Züricher Naturf.-G. 1879 Heft 2, 3, 4). Die Wärmeleitungsfähigkeit der Luft = 1 gesetzt, beträgt die des H_2O 2109. (Christiansen, P. A. [2] **14.** 23.) Bei 30° beträgt die Wärmeleitungsfähigkeit 0,0945, Grätz (P. A. [2] **18.** 79) bei 4° 0,0745, Weber (J. **1879.** 99), vergl. Lorber (J. **1881.** 1098). Die wahre spezifische Wärme zwischen 17 und 70° = 1 + 0,000302 T., Wüllner nach Versuchen von Münchhausen (P. A. [2] **1.** 592), nach Henrichsen (P. A. [2] **8.** 83) $1 + 0{,}0003156\,T + 0{,}000004045\,T^2$, nach Pfaundler und Baumgartner (P. A. [2] **8.** 648) 1 + 0,000307 T. Spezifische Wärme bei 100°, wenn die bei 0° = 1 gesetzt wird, beträgt nach Regnault 1,0130, nach Bosscha 1,0220, Wüllner 1,0302, Pfaundler 1,0307, nach Henrichsen 1,0720, Jamin und Amaury 1,1220, nach Marie Stano 1,1255. Tabelle der wahren spezifischen Wärme des H_2O zwischen 0° und 24° siehe Gernez (P. A. [2] B. **6.** 222). Die spezifische Wärme hat bei Messung mit Luftthermometer ein Maximum bei 20°, mit Quecksilberthermometer bei 12° Neesen (P. A. [2] **18.** 369) vergl. G. A. Liebig (Sill. Am. [3] **26.** 57) und Rowland (J. 1880, 90). Die mittlere spezifische Wärme zwischen T und t°, ausgedrückt in Grammen Hg, wovon 0,015791 = 1 Wärmeeinheit, beträgt nach Velten (P. A. [2] **21.** 31): $1 + \frac{\alpha}{2} . (T + t) + \frac{\beta}{3} (T^2 + T.\,t + t^2) + \frac{\gamma}{4} (T^2 + A^2 (T + t); \frac{\alpha}{2} = -0{,}0007312756, \frac{\beta}{3} = +0{,}0000079327, \frac{\gamma}{4} = -0{,}00000002679$, vergl. Münchhausen (A. Phys. [2] **1.** 373), Hirn (C. r. **70.** 592), Regnault (A. ch. [2] **73.** 35, J. **1847, 1848**, C. r. **70.** 665), Pfaundler und Plather (P. A. **141.** 537), Bunsen (P. A. **141.** 1), Schüller und Wartha (P. A. [2] **2.** 381), von Than (P. A. [2] **14.** 399), zwischen 0° und 98° = 1,013 Blümcke (P. A. [2] **23.** 165), 1,0123 Schüller und Wartha. Die spezifische Wärme ändert sich bei niederer T. etwas rascher als bei höherer, ohne dass beim Dichtigkeitsmaximum eine Unregelmässigkeit zu beobachten wäre, Hirn (C. r. **70.** 831), Pfaundler (J. **1869.** 92).

In einer Schicht von 8 mm Dicke lässt das H_2O bei klarem Himmel zwischen 0,82 und 0,58 der gesammten Wärmestrahlen der Sonne durch (Desains, C. r. **94.** 1144, **95.** 433). Ein relativ beträchtliches Absorptionsvermögen für ultrarothe Strahlen hat auch Röntgen (P. A. [2] **23.** 1, 259) konstatirt. Das H_2O erscheint in einer Schicht von 2 m Länge blau (Bunsen, A. **72.** 44) bei einer Schichtenlänge von 7,5 m blaugrün (V. Meyer, B. **1882.** 297). Die Farbe wird durch Beimengungen oder durch den gefärbten Untergrund modifizirt. Nach Wittstein (Pharm. Vj.schr. 10. 342) nähert sie sich um so mehr dem Braun, je weicher, und um so mehr dem Blau, je härter das H_2O. Frisch dest. H_2O ist nach Spring (Belg. A. Bl. [3] **5.** 5, 55) rein blau, wird aber infolge Aufnahme von organischer Substanz bald grün. Bei Zusatz von $HgCl_2$ behält es die blaue Farbe. H_2O, das

Spuren von suspendirtem $CaCO_3$ enthält, ist in 5 m langer Schicht undurchsichtig. Wird CO_2 eingeleitet, so erscheint es in dem Maasse, als es durchsichtiger wird, nach einander braun, gelb, grün, schliesslich blau mit einem Stich ins Grüne. Spring erklärt dem entsprechend die Farbe der natürlichen Wässer durch ihren wechselnden Gehalt an freier und halbgebundener CO_2. Bei genügend langer Schicht fehlt im Absorptionsspectrum des H_2O Roth ganz, Gelb ist nur schwach sichtbar, Helligkeitsmaximum in Grün. Sind α_r α_g α_b die Absorptionskoeffizienten für Roth, Gelb und Blau, so ist bei 1 cm Dicke $1-\alpha_r=0,996$, $1-\alpha_g=0,9974$, $1-\alpha_b=0,9986$ (Boas, P. A. [2] B. **5.** 797). Nach Soret (Arch. ph. nat. [3] **11.** 276) wird durch eine lange Wasserschicht Roth und Orange fast ganz ausgelöscht. Die Färbung ist blassbläulichgrün bis sattblau; sie ist zugleich durch trübende Partikelchen und durch Lichtabsorption seitens des H_2O selbst bedingt. Das Brechungsvermögen des H_2O bei 16° beträgt nach Croullebois (A. ch. [4] **22.** 139):

	1,3349,	1,3317,	1,3322,	1,3358,	1,3376,	1,3415,	1,3449,
f. d. Fraunhofer'schen Linien:	B,	C,	D,	E,	F,	G,	H.

Die Beobachtung von Croullebois bezüglich eines maximalen Brechungsindex bei 4° (C. r. **70.** 847) vermochte Cornu (C. r. **70.** 989) nicht zu bestätigen; ebensowenig Jamin (C. r. **70.** 966), hingegen wird Jamins Formel $n_t = n_0 - 0,000012573\,t - 0,000001929\,t^2$ (J. **1856.** 139) von Dale und Gladstone bestätigt (Phil. Trans. 1863. 323) siehe auch Rühlmann (P. A. **132.** 1, 177). Mit steigendem Drucke nimmt der Brechungsindex zu (Jamin, J. **1857.** 113); nach Quincke (A. B. 1883, 409, P. A. [2] **19.** 401) ist der Werth $\frac{n-1}{d}$ bei gleicher T. und verschiedenen Drucken konstant. H_2O, das sich zwischen einer zur Erde abgeleiteten Elektrode und dem Konduktor einer in Thätigkeit befindlichen Elektrisirmaschine befindet, nimmt, wie auch andere Flüss., die optischen Eigenschaften einer doppelt brechenden Substanz an. Röntgen (P. A. [2] **10.** 77), vergl. Kerr (J. **1874.** 142). Es verhält sich hierbei elektrooptisch positiv (Kerr, Phil. Mag. [5] **13.** 153). Das Leitungsvermögen des reinen H_2O für Elektrizität ist nach Bleckrode (P. A. [2] **3.** 161) fast 0. Nach Bourgoing (Bl. [2] **17.** 244) ist H_2O kein Elektrolyt. Bei der Elektrolyse von verd. H_2SO_4 wird nicht das H_2O, sondern das Hydrat $H_2SO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ elektrolysirt. Nach Kohlrausch (P. A. **149.** 170) beträgt das elektrochemische Aequivalent des H_2O, d. i. die vom Strome 1 in einer Sekunde zersetzte H_2O-Menge, 0,009476 g (siehe Weber 1840, Kasselmann 1843, Bunsen (A. ch. [3] **8.** 33, Joule 1873). Beim Ansteigen der T. von 23 bis 90° nimmt der Leitungswiderstand regelmässig ab, wahrscheinlich in Folge Aufnahme von Glasbestandtheilen, Exner und Goldschmidt (A. W. **76.** 455). Nach Ayrton und Perry wächst das Leitungsvermögen des H_2O im festen und flüssigen Zustande von —10 bis +10° stetig, jedoch in der Nähe des 0-Punktes sehr rasch (Ch. N. **35.** 229, **36.** 212); nach denselben ändert sich das spezifische Induktionsvermögen von — 9,5 bis — 2,5 sehr wenig, dann aber sehr rasch bis + 5° (Phil. Mag. [5] **5.** 43). Selbst die aus der Laboratoriumsluft aufgenommenen salzartigen Bestandtheile erhöhen das Leitungsvermögen merklich. Eis leitet 15 000-mal weniger als flüssiges H_2O, Fousserau (C. r. **99.** 80). Nach Exner

(A. W. **77.** 655, 231 vergl. J. 1873. 125) wird H_2O durch jeden Strom zersetzt, dessen elektromotorische Kraft das Maximum der Polarisation in der Zersetzungszelle, und zwar zwischen Pt-Drähten 1,5 Daniel übertrifft. Bestehen die Elektroden aus einem oxydirbaren Metalle, so findet die Elektrolyse leichter statt und zwar zwischen Fe leichter als zwischen Cu und hier leichter als zwischen Hg; siehe auch Bartoli (P. A. [2] B. **2.** 566), Thomasi (P. A. [2] B. **5.** 610, 888; C. r. **93.** 792, 846). Nach Berthelot (C. r. **93.** 661, 757) beginnt die Elektrolyse, wenn der Wärmewerth der elektromotorischen Kraft den für die erforderlichen chemischen Umsetzungen inklusive der sekundären Reaktionen erforderlichen Betrag erreicht. Vergleiche Bartoli (A. Phys. Bbl. **2.** 566) und Tommasi (Bl. [2] **43.** 418). Bei Zersetzung des H_2O durch Entladung einer Leidner Flasche unter Anwendung von Pt-Elektroden entsteht an beiden Elektroden Knallgas, nach Streintz infolge einer Polarisation und einer sich daran schliessenden Dissoziation des H_2O, letztere möglicher Weise hervorgerufen durch Erwärmung der Elektroden infolge des Entladungsstromes (P. A. [2] **13.** 644).

Die Magnetisirungsfunktion des H_2O beträgt unter Zugrundelegung der von Stefan entwickelten Formel in absolutem Masse für die magnetisirenden Kräfte 615,2, 308, 252,6 in derselben Reihenfolge $-0{,}553{,}10^{-6}$, $-0{,}453{,}10^{-6}$, $-0{,}436{,}10^{-6}$, Schuhmeister (A. W. **83.** 45). Das elektromagnetische Drehungsvermögen im Verhältniss zu dem des CS_2 beträgt 0,311 (Quincke, P. A. [2] **24.** 606).

c) *Wasserdampf.* Farblos und durchsichtig, bildet der gesättigte Wasserdampf, der beim Sieden des H_2O unter dem Drucke einer Atm. entsteht, beim Ausströmen in die kalte Luft aus Bläschen zusammengesetzte Wolken.

Die latente Wärme des Wasserdampfes beträgt 536 cal. Die Tension des Dampfes für verschiedene Temperaturen wurde von mehreren Physikern experimentell bestimmt und findet sich in physikalischen Werken und speziellen Tabellensammlungen. Nachfolgend eine kleine Auswahl aus diesen Werthen:

T.	−20,	−15,	−10,	−5,	0,	+5,	8,	9,	10,	11,
Tension in mm	0,927,	1,400,	2,093,	3,113,	4,600,	6,534,	8,017,	8,574,	9,165,	9,792.

T.	12,	13,	14,	15,	16,	17,	18,	19,
Tension in mm	10,457,	11,162,	11,908,	12,699,	13,536,	14,421,	15,357,	16,346.
T.	20,	21,	22,	23,	24,	25,	30,	35,
Tension in mm	17,391,	18,495,	19,659,	20,888,	22,184,	23,550,	31,548,	41,827.
T.	40,	45,	50,	55,	60,	65,	70,	75,
Tension in mm	54,906,	71,391,	91,982,	117,478,	148,791,	186,945,	233,093,	288,517.

T.	80,	85,	90,	95,	100,	110,	120,
Tension in mm	354,643,	433,041,	525,392,	633,692,	760,000,	1075,370,	1491,280.

T.	130,	140,	150,	160,	170,	180,
Tension in mm	2030,280,	2717,630,	3581,230,	4651,620,	5961,660,	7546,390.

T.	190,	200,
Tension in mm	9442,700,	11688,960.

Diese Tabelle gibt gleichzeitig die Sied. des H_2O bei verschiedenen Drucken an. Da der Sied. des H_2O zur Bestimmung eines der Fundamentalpunkte der Thermometer dient, selbst aber mit dem herrschenden Luftdruck veränderlich ist, ist es wichtig, seine Werthe innerhalb der gewöhnlichen Luftdruckschwankungen genauer zu kennen:

Barometerstand	699,61,	702,15,	704,70,	707,26,	709,82,	712,39,	714,97,	717,56,
Sied.	97,7,	97,8,	97,9,	98,0,	98,1,	98,2,	98,3,	98,4.
Barometerstand	720,15,	722,75,	725,35,	727,96,	730,58,	733,21,	735,85,	738,50,
Sied.	98,5,	98,6,	98,7,	98,8,	98,9,	99,0,	99,1,	99,2.
Barometerstand	741,16,	743,83,	746,50,	749,18,	751,87,	754,57,	757,28,	760,00,
Sied.	99,3,	99,4,	99,5,	99,6,	99,7,	99,8,	99,9,	100,0.
Barometerstand	762,73,	765,46,	768,20,	770,95,	773,71,	776,48,	779,26,	782,04.
Sied.	100,1,	100,2,	100,3,	100,4,	100,5,	100,6,	100,7,	100,8,

Barometerstand	784,83,	787,63,
Sied.	100,9,	101,0.

Näheres bezüglich Tension des Wasserdampfes bei verschiedenen T. siehe Regnault (P. A. **67.** 390, **85.** 579, Ergänzb. 2, 177), Magnus (P. A. **61.** 222), Holzmann (A. **60.** 151), Regnault und Magnus (A. **52.** 145), Regnault (A. **56.** 163). Die Tension des Wasserdampfes oberhalb 1 Atm. ist nach Duperray (N. Arch. ph. nat. **40.** 180, C. r. **72.** 723) nahezu proportional $\left(\frac{T}{100}\right)^4$ und ist der Druck des Dampfes auf 1 qm, ausgedrückt in kg, gleichfalls nahezu $\left(\frac{T}{100}\right)^4$. Ueber Beziehungen zwischen Dichte des Wasserdampfes, Druck und T. siehe Winkelmann (P. A. [2] **9.** 208), über Beziehungen zwischen gasförmigem und flüssigem Zustande des H_2O siehe J. Thomson (L. R. Soc. Proc. **22.** 27), Tension gesättigter Dämpfe überhaupt Trouton (J. 1884), Ungültigkeit der Trouton'schen Regel für H_2O de Heen (Belg. Acad. [3] **9.** 281). Tension von Eis geringer als die von H_2O gleicher T. Ramsay und Young (Ch. N. **49.** 215) in Uebereinstimmung mit J. Thomson (J. 1874. 20), Formeln für Bezeichnung zwischen T. und Tension siehe Jarolimek (A. W. **86.** 989). Das Verhältniss der spezifischen Wärme bei konstantem Druck zu der bei konstantem Volum des überhitzten Wasserdampfes beträgt 1,25 bis 1,35, De Lucchi (P. A. [2] B. **6.** 221). Mol. Wärmekapazität bei 1600° = 11,5 bei konstantem Vol., Mallard und Le Chatelier (C. r. **93.** 1014). Dieselben vermochten eine Dissociation des Wasserdampfes oberhalb 2000° nicht zu beobachten. Kritische T. abgeleitet aus den beobachteten kritischen T. von Alk.-H_2O-Mischungen im Mittel = 370°. Dieser Werth, in die Gleichungen für korrespondirende T. und Drucke von Ae.-H_2O-Mischungen eingeführt, ergibt als kritischen Druck des H_2O 195,5 Atm. Strauss (Ж 1882. **14.** 510, P. A. [2] B. **7.** 676). Uebereinstimmende Werthe gibt Dewar an (Ch. N. **51.** 27). Nadeidin (P. A. [2] B. **9.** 721) findet die kritische T. = 358,1 und das kritische Vol. 2,33.

Verdünnter Wasserdampf zeigt beim Durchschlagen von Induktionsfunken ein Licht mit schönen weissen Schichtungen; das Spectrum weist hauptsächlich vier dicke nebelige und zwei schwache Streifen, aber keine H-Linien auf, Lecoq de Boisbaudran (C. r. **74.** 1050). Neben den von Liveing und Dewar (L. R. Soc. Proc. **33.** 274, P. A. [2] B. 6. 481) beobachteten zwei Banden des Absorptionsspectrums des Wasserdampfes, welche mit den Erdbanden A und B zusammenfallen, findet Deslandres (C. r. **100.** 859) noch eine dritte mit der tellurischen Bande α des Sonnenspectrums coincidirende. Absorptionsspectrum siehe auch Janssen (A. ch. [4.] **23.** 274, **24.** 215). Die Refraktion gegen Luft, d. i. der tausendfache Ueberschuss des Brechungs-

koeffizienten bezogen auf Luft über 1, beträgt beim Wasserdampf 0,88 (Mascart, C. r. **86.** 321).

Wasser als Lösungsmittel. H_2O löst sehr viele Körper, sowohl Gase als Flüss. und starre Substanzen mehr oder weniger leicht. Den Auflösungsprozess von gasförmigen Substanzen bezeichnet man als Absorption. Die Absorptionskoeffizienten der Gase fallen mit steigender T. Das in einem gegebenen Vol. H_2O im Maximum gelöste Vol. des Gases ist bis zu einer gewissen Grenze vom Drucke unabhängig, so dass das Gewicht des gelösten Gases dem Gasdrucke direkt proportional ist. Dieses Gesetz von Henry und Dalton verliert seine Gültigkeit bei leicht coercibeln oder besonders leicht absorbirbaren Gasen, z. B. HCl, NH_3, SO_2. Bei diesen nehmen die gelösten Gewichtsmengen in kleinerem Verhältniss zu als der Druck; bei höheren T., so bei 50° für SO_2, bei 100° für NH_3, erlangt die Regel wieder ihre Gültigkeit. Sie gilt auch für Gasgemische. Von jedem einzelnen Bestandtheile derselben wird soviel aufgenommen, als seinem Partialdrucke in der Mischung und seiner Löslichkeit entspricht. Hieraus folgt, dass wässerige Gaslösungen in eine Atmosphäre gebracht und darin stehen gelassen, in welcher von dem gelösten Gase nichts oder fast nichts enthalten ist, allmählich das absorbirte Gas an dieselbe abgeben müssen. In geschlossenem Raume erfolgt die Abgabe von Gas so lange, bis der Partialdruck desselben oberhalb des Flüss.-Niveaus dem im H_2O verbliebenen Gase entspricht. Die Austreibung von Gasen aus ihren wässerigen Lösgn. durch Kochen beruht nicht bloss auf der durch T.-Steigerung verminderten Löslichkeit der Gase, sondern auch darauf, dass der aus der Flüss. fortwährend entwickelte Wasserdampf, indem er das ausgetriebene Gas fortführt, den Partialdruck desselben über dem Niveau fortwährend verringert. Auch beim Gefrieren verlieren wässerige Gaslösungen einen grossen Theil der absorbirten Gase. Salz-Lsgn. nehmen von Gasen im Allgemeinen weniger auf als reines H_2O. Bezeichnet man als Absorptionsdilatationskoeffizienten die Vol.-Zunahme, welche das H_2O durch Absorption von 1 Vol. Gas erfährt, so ordnen sich die Gase nach diesem Koeffizienten in eben derselben Weise wie nach ihrer Zusammendrückbarkeit, und im Allgemeinen ist die Vol.-Zunahme der Gas-Lsg. der Menge des absorbirten Gases proportional bei Luft, CO, O, H, CO_2, (Angström, P. A. [2] **15.** 279). Oft ist der Lsgs.-Vorgang eines Gases in H_2O kein bloss mechanischer Prozess, sondern beruht auf der Bildung einer chemischen Verbindung des H_2O und des Gases; so bilden sich zweifellos beim Zusammentreffen der Halogenwasserstoffsäuren, des SO_2, wahrscheinlich des NH_3 u. s. w. Hydrate, die allerdings leicht dissociirbar sind.

Die Auflösung einer Flüss. in einer anderen nennt man Mischung. Vollkommen mischbar sind zwei Flüss. dann, wenn beliebige Mengen der einen und beliebige Mengen der anderen sich zu einem homogenen Liquidum vereinigen. Feste Körper lösen sich im Allgemeinen mit steigender T. reichlicher. In der Hitze ges. Lsg. scheiden beim Erkalten einen Theil der gelösten Substanz je nach ihrer Natur krystallinisch oder amorph ab. Die Lsg. heisst für eine bestimmte T. ges., wenn sie soviel gelöst enthält, als sie bei dieser T. überhaupt zu lösen vermag. Sehr oft tritt die Erscheinung der Uebersättigung auf, namentlich dann, wenn heisse ges. Lsgn. in vollkommener Ruhe ohne Zutritt von

Luft und ausser Berührung mit festen Theilchen der gelösten Substanz erkalten. Durch Berührung solcher übersättigter Lsgn. mit Krystallfragmenten der gelösten Substanz, mit kantigen Gegenständen oder durch Zutritt von Luft scheidet sich der Ueberschuss des gelösten Körpers derart rasch aus, dass die Lsg. oft innerhalb weniger Sekunden zu einem Krystallbrei unter freiwilliger T.-Erhöhung erstarrt. Die Löslichkeit fester Substanzen nimmt mitunter mit steigender T. ab. Das aus Salz-Lsgn., oft auch aus Flüss.-Mischungen bei entsprechender T. sich ausscheidende Eis ist eigentlich rein bis auf jene Menge gelöst gewesener Substanz, welche zwischen den Eiskrystallen mechanisch eingeschlossen bleibt (Bolley D. **196**. 267.) Der Gefrierpunkt des H_2O wie auch anderer Flüss. wird durch gelöste Substanzen erniedrigt (siehe bei Eis), die T. der siedenden Salz-Lsg. in dem Maasse erhöht als die Salz-Lsg. konz. ist. Der aus Salz-Lsgn. entweichende Wasserdampf ist jedoch nicht überhitzt. Bei Auflösung von festen Körpern in H_2O wird im Allgemeinen Wärme gebunden, wenn keine Hydratbildung stattfindet; ist dies aber der Fall, oder findet überhaupt eine chemische Aktion während der Auflösung statt, so ist der thermische Effekt desselben der algebraischen Summe der durch die chemische Aktion und durch die Lsg. als solche bedingten Wärmetönungen gleichzusetzen. Einige Salze lösen sich selbst mit ihrem Maximalkrystallwassergehalte unter positiver Wärmetönung; so die Sulfate des $\overset{II}{Mn}$, Cd, Y, La, Be, die Acetate des Cu und Er und unterphosphorigsaures Barium. Salze analoger Zusammensetzung zeigen oft gleiche Wärmeabsorption, so die mit $7H_2O$ kryst. Sulfate des Mg, Zn, $\overset{II}{Fe}$, $\overset{II}{Ni}$. Aber auch ganz verschiedene Wärmeabsorptionen sind in einigen solchen Fällen zu beobachten: $Ba(NO_3)_2$. Aq. $>$ $Pb(NO_3)_2$. Aq., $Pb\bar{A}_2$. Aq. $>$ $Ba\bar{A}_2Aq$. Die Differenzen der Lsgs.-Wärmen zwischen äquivalenten Mengen von Sulfaten und Nitraten des K, Na, und NH_4 sind nahezu gleich, ebenso die zwischen den der Chloride und Nitrate des K und Na, hingegen nicht des NH_4. Die latente Lsgs.-Wärme der Salze steigt mit der Menge des H_2O, wesshalb beim Verd. solcher Salzlösungen mit H_2O negative Wärmetönung zu beobachten ist. Die Wärmeabsorption nähert sich bei solchen Salzen mit zunehmender Verdünnung einem Maximum. Jene Wärmeabsorptionsdifferenz, welche mehrere krystallwasserreichere gegenüber krystallwasserärmeren Salzen sonst gleicher Zusammensetzung bei der Auflösung zeigen, entsprechen der Schmelzwärme des Eises + T.d, wobei unter d die Differenz zwischen der M.-Wärme des H_2O und des Eises bei 20°, d. i. 1620 verstanden ist. Kryst. Säuren lösen sich unter Wärmeabsorption, flüssige Säuren unter Wärmeentwickelung in H_2O auf und unter positiver Wärmetönung die Gase (J. Thomsen, B. 1873. 710).

Das Vol. einer Lsg. oder einer Mischung kommt nicht nothwendiger Weise der Summe der Vol. des Lsgs.-Mittels und der gelösten Substanz gleich. In vielen Fällen findet Kontraktion statt; dementsprechend ändert sich auch das SG. der Lsg. gegenüber dem unter der Annahme der Volumkonstanz berechneten. Näheres über Lsg., Absorption und Mischung siehe bei den einzelnen Verbindungen und im allgemeinen Theile.

Verbindungen mit Wasser. H_2O kann von den verschiedenartigsten Substanzen in festerer oder loserer Art gebunden werden, so von den Säureanhydriden zu Säuren, von vielen Metalloxyden zu Metallbasen. In loserer Form ist es in den eigentlichen Hydraten gebunden enthalten, welche man in den verschiedensten Körperklassen antrifft: Hydrate der Halogene, der Halogenwasserstoff- und anderer Säuren, Hydrate indifferenter Körper, wie z. B. des Alk., endlich von Salzen. H_2O, welches von irgend welchen Substanzen zu kryst. Verbindungen lose gebunden ist, und denselben wieder entzogen werden kann, ohne dass der chemische Charakter der Substanz sich wesentlich ändert, wird als Krystallwasser bezeichnet. Nach Joule und Playfair (Soc. **1.** 139) nehmen einige krystallwasserhaltige Verbindungen denselben Raum ein, den das in ihnen enthaltene H_2O in Form von Eis beanspruchen würde, so die kryst. Soda, $Na_2CO_3 + 10 H_2O$, Dinatriumphosphat, $Na_2HPO_4 + 12H_2O$, Trinatriumphosphat, $Na_3PO_4 + 12H_2O$, Dinatriumarsenat, $Na_2HAsO_4 + 12H_2O$. An denselben Salzen hat schon Dalton beobachtet, dass sie im wasserfreien Zustande in H_2O gelöst, dessen Vol. nicht vermehren. Für die meisten Salze gelten nach Schroeder diese Regeln nicht, sondern das Vol. des wasserfreien Salzes ist gegenüber dem des Krystallwassers merklich gross, und letzteres nimmt einen kleineren Raum ein wie das H_2O in fester Form. Die Bindung von Krystallwasser geht immer unter positiver Wärmetönung vor sich. Auch als Krystallwasser kann H_2O in verschiedenen, ja selbst in denselben Salzen verschieden fest gebunden sein. Salze, welche ihr ganzes oder einen Theil ihres Krystallwassers schon beim Liegen an der Luft verlieren, wobei ihre Krystalle entweder matt werden oder zu einem Pulver zerfallen, werden als verwitterbar bezeichnet. Meist kann das Krystallwasser durch T.-Erhöhung ausgeschieden werden und in vielen Fällen verschiedene Antheile desselben bei verschieden hoher T. So verliert der Kupfervitriol, $CuSO_4 + 5H_2O$, 4 Mol. H_2O bei 100°, das fünfte aber erst oberhalb 200°. Mit dem Entweichen des am festesten gebundenen Antheiles gehen in der Regel auch auffallendere Veränderungen des Salzes einher. So ist der wasserfreie Kupfervitriol weiss, während das bei 100° getrocknete Salz, $CuSO_4 + H_2O$, noch die blaue Farbe zeigt. Wie überhaupt für die Dissociation von Verbindungen in einen festen und einen gasförmigen Bestandtheil, so gilt oft, aber nicht immer auch für den Zerfall der Krystallwasserverbindungen die Regel, dass jeder T. eine bestimmte Tension des gasförmig entweichenden Bestandtheiles, also hier des H_2O, entspricht. So konnten Neumann (J. **1874.** 105) und Kraut (J. **1874.** 108) beim Entwässern von $CuSO_4$ und $CaSO_4$ eine konstante Spannung des H_2O nicht wahrnehmen, während Müller-Erzbach (P. A. [2.] **23.** 607) zeigte, dass bei Verwitterung anderer Salze an trockener Luft sich konstante Dampfspannungen einstellen. Dieselben sind indess verschieden nicht bloss bei den verschiedenen Salzen, sondern auch bei der Abgabe verschieden fest gebundener H_2O-Mol. aus ein und demselben Salze. Nach demselben besitzt Krystallwasser in seinen Verbindungen um so geringere Dampftension, je grösser die Kontraktion bei ihrer Bildung ist. Jene Antheile Krystallwasser, welche schwieriger entweichen und durch ihre An- oder Abwesenheit die Eigenschaften der Salze in stärkerem Maasse beeinflussen als die loser gebundenen Antheile des H_2O, bezeichnet man als Konstitutions- oder

Halhydratwasser. Nach Laspeyres (Jahrb. Miner. 1873. 159) kommt der Unterscheidung in Konstitutions- und Halhydratwasser keine Bedeutung zu und auch nach Nordenskiöld (B. 1874. 475) ist der Einfluss des Krystallwassers auf die Krystallform geringer als gewöhnlich angenommen wird. Clarke (Sill. [3] **8.** 428) schliesst aus dem Vergleich der Mol.-Volumina von Salzen und Basen in wasserfreiem und wasserhaltigem Zustande, dass bei der Bindung von Krystallwasser die ganze erfolgende Kondensation bloss das H_2O erleidet, während sie sich bei Bindung von Konstitutionswasser auf das ganze neuentstandene Mol. erstreckt. Church (Ch. N, **33.** 203) unterscheidet folgende Klassen von Hydraten: Kryohydrate, in denen das H_2O nur bei besonders niedriger T. gebunden bleibt, Hygrohydrate, die es nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit festhalten, und Barohydrate, die nur unter gewöhnlichem Atmosphärendrucke beständig sind. Bezüglich Hydratwasser siehe auch Mohr (B. **1871.** 156.) Das H_2O, welches von den Salzen direkt aufgenommen und beim Erhitzen wieder abgegeben wird, vermehrt seine Dichte gegen den nichtgebundenen Zustand auf nahezu $^6/_5$ oder $^4/_3$ unter der Annahme, dass die wasserfreien Salze bei der Wasseraufnahme keine Verdichtung erfahren. Dies geht nicht bloss aus der Bestimmung der Dichte der Salze im wasserfreien und im wasserhaltigen Zustande, sondern auch aus den Dichten der wässerigen Salzlösungen hervor. Nimmt man die Dichte des gebundenen H_2O zu 1,2 an, so sind die Dichten der Salzlösungen den aufgelösten Mengen der wasserhaltigen Salze proportional; sie sind demnach abhängig von der Menge des wasserfreien Salzes, der des gebundenen und der des nicht gebundenen H_2O und von der geringen Kontraktion beim Verdünnen mit H_2O. Der Kondensationskoeffizient $^4/_3$ gilt für die Sulfate des $\overset{II}{Fe}$, Zn, Cu, Mg, und $\overset{II}{Mn}$. Schwefelsäuremonohydrat enthält H_2O mit der Dichte $^4/_3$ gebunden und nimmt das nächste Mol. H_2O mit der Dichte $^6/_5$ auf (Schneider, M. **11.** 166). Die Eigenschaft, aus feuchter Atmosphäre H_2O anzuziehen, ist zum Theile auf chemische Bindung desselben, so bei säure- und basenbildenden Oxyden, bei Salzen, die ihres Krystallwassers ganz oder theilweise beraubt sind, zurückzuführen, zum Theil auf Oberflächenanziehung, so bei Glas, Porzellan u. s. w., namentlich in feinvertheiltem Zustande. Bezüglich der Wasserdampftension hygroskopischer Substanzen siehe Müller-Erzbach (Verh. nat. Ver. Bremen **1881.** 215, P. A. [2] **25.** 357). Nichtflüchtige hygroskopische Körper, z. B. konz. H_2SO_4, P_2O_5, $CaCl_2$, $CuSO_4$ u. s. w. dienen zum Trocknen von Gasen und von solchen Flüss., in denen sie sich nicht lösen, und auf welche sie chemisch nicht einwirken. Ziehen hygroskopische Substanzen so viel Feuchtigkeit an der Luft an, dass sie sich in derselben zu lösen vermögen, so werden sie zerfliesslich genannt. Nach Warburg und Ihmori (P. A. [2] B. **27.** 481) ist das an Körpern mit glatter Oberfläche oberhalb des Thaupunktes kondensirte H_2O im Allgemeinen nicht wägbar; eine etwa doch vorhandene Wasserhaut kann die Dicke von 0,000001 bis 0,000002 mm nicht überschreiten. Eine Ausnahme macht Glas, auf dessen Oberfläche sich kohlensaures Alkali gebildet hat; dieses und das davon angezogene H_2O sind die Ursache der elektrischen Oberflächenleitung solchen Glases.

Chemisches Verhalten. Wasserdampf dissociirt in der Hitze, so durch einen galvanisch glühenden Pt-Draht; beim Eingiessen von geschmolzenem Pt in H_2O entsteht Knallgas, Deville (C. r. **45.** 857, **56.** 195, N. Arch. ph. nat. **9.** 51). Die Zersetzung beginnt noch nicht in der Nähe von 2000^0, Mallard und Le Chatelier (C. r. **93.** 1014) und ist bei der Verbrennungs-T. des Knallgases im geschlossenen Raume d. i. bei 3100 bis 3300^0 immer noch sehr gering (Mallard und Le Chatelier, C. r. **39.** 1076. Nach Bunsen (P. A. **131.** 161) ist der Dissociationsbetrag des H_2O in der Hitze der Knallgasflamme viel beträchtlicher. Durch den galvanischen Strom wird flüssiges H_2O zerlegt. Am Wasserdampf wurde die Zersetzung durch elektrische Funken von Perrot (C. r. **46.** 180, **47.** 359) und durch stille Entladungen von Perrot und Thénard (C. r. **76.** 1508) sowie von Dehérain und Maquenne (C. r. **93.** 895, 963, 1021) konstatirt. Ausser von den Metallen, die in dieser Beziehung schon beim H erwähnt wurden, wird das H_2O auch von Mo, Cr, U, Mn, Sn, Cd, Co, Ni in mässiger, durch Sb, Bi, Pb, Cu, in starker Glühhitze zersetzt. Feinpulveriges Fe wirkt bei erheblich niedrigerer T. als kompaktes, Rosenfeld (B. **1882.** 160). Al zersetzt das H_2O bei Gegenwart von kleinen Mengen J, Gladstone und Tribe (Ch. N. **42.** 2), Zn, Fe, Pb, welche mit Pt-Mohr oder Cu-Schwamm überzogen sind, schon bei gewöhnlicher T. und um so lebhafter, je höher die T. steigt, Gladstone und Tribe (L. R. Soc. Proc. **20.** 218), Gladstone (Ch. N. **43.** 34) vergl. auch Rocqes (Monit. scient. [3] **10.** 911). Bezüglich der Zersetzung durch Kohle siehe bei Wassergas. Von Cl wird H_2O unter Entwickelung von O nur im Sonnenlichte oder in der Glühhitze, nach Müller (C. r. **40.** 906) allerdings schon bei 120^0 zerlegt. Durch CO in Berührung mit einem dunkelglühenden Pt-Drahte entsteht H neben CO_2, Dixon (Soc. **49.** 94) und Coquillon (C. r. **88.** 110, 6). Schon beim O wurde erwähnt, dass die Gegenwart von H_2O bei der Verbrennung von CO, P u. s. w. unerlässlich ist; auch die langsame Oxydation von Zn, Pb, Fe durch den Luftsauerstoff bei gewöhnlicher T. tritt ohne die Gegenwart von H_2O nicht ein. Nach Traube (B. **1885.** 1877) ist die Mitwirkung des H_2O bei solchen Autoxydationen durch seinen Zerfall in OH und H zu erklären, von welch letzterem sich zwei At. an ein Mol. O zu H_2O_2 anlagern; thatsächlich ist die Bildung von H_2O_2 bei derartigen Prozessen mehrfach beobachtet worden. Dieser Zerfall des H_2O hat die gleichzeitige Einwirkung von O und Metall zur Voraussetzung; bei Ausschluss von O wird H_2O von den genannten Metallen nicht verändert. In ähnlicher Weise erklärt Traube die Mitwirkung des H_2O bei der Verbrennung des CO.

$$\text{a) } CO + \begin{matrix} HOH \\ HOH \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ \| \\ O \end{matrix} = CO \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + H_2O_2;$$

$$\text{b) } H_2O_2 + CO = CO_2 + H_2O.$$

Da bei der Autoxydation der Metalle, wie bei der Verbrennung des CO das intermediär entstehende H_2O_2 immer wieder zu H_2O reduzirt wird, genügt eine minimale Menge H_2O, um diese Prozesse zu ermöglichen, vergl. Armstrong (Soc. **49.** 112). Auch die Reduktion von Metalloxyden durch H scheint bei Gegenwart von H_2O leichter von

statten zu gehen. Nach Müller-Erzbach liegt die Reduktions-T. von gefälltem Fe_2O_3 durch trockenen H bei 330, durch feuchten H bei 285°.

Wasserstoffsuperoxyd

(Wasserstoffperoxyd, Wasserstoffdioxyd), H_2O_2, MG. 33,92 oder ein Multiplum davon, enthält in 100 Thln. H 5,897, O 94,103.

Geschichtliches. H_2O_2 wurde 1818 von Thénard (A. ch. **8.** 306) entdeckt und als oxydirtes H_2O bezeichnet.

Vorkommen. In der Atmosphäre und aus dieser ins Regenwasser übergehend, Schönbein (N. Rep. Pharm. **18.** 364), Schmidt (J. pr. **107.** 60), Struve (C. r. **68.** 1551), Meissner (J. **1863.** 126), Goppelsröder (J. pr. [2] **4.** 139, 389). Houzeau (C. r. **66.** 314; **70.** 519) vermochte es zwar weder in natürlichen noch in künstlichen wässerigen Niederschlägen nachzuweisen, durch Schöne (B. **1874.** 1693; **1877.** 482, 561, 574, 1028; **1879.** 346; **1880.** 1503) wurde es jedoch unter 130 Proben im Regenwasser 126mal, im Schnee unter 29 Proben 17mal mit vollkommener Sicherheit nachgewiesen, und zwar in einer Menge von 0,00000004 bis 0,0000001 oder in 1 l 0,04 bis 1 mg. Seine Menge ist im Regenwasser um so grösser, je grösser die Tropfen; Nebel, Nebelregen, rieselnder Landregen enthalten wenig, Platzregen relativ viel davon. Nach andauernd trockenem Wetter fallender Regen ist arm, der darauf fallende reicher an H_2O_2. Während eines langen Regens nimmt die Menge des Peroxyds mitunter ab, mitunter zu. Im natürlichen Thau und Reif ist es nicht nachzuweisen; im künstlichen in den Nachmittagsstunden am meisten, Nachts am wenigsten; im Winter weniger als im Sommer und um so mehr, je höher die T. und je heiterer der Himmel. Das tägliche Maximum im Juli fällt zwischen 12 Uhr Mittags und 4 Uhr Nachm. mit 0,4 mg in 1 l künstlichen Niederschlags. Mit abnehmender Tageslänge rückt das Maximum gegen den Abend vor. Das H_2O_2 bildet sich hierbei nicht etwa erst im Momente der Kondensation des Wasserdampfes; denn in dem an freier Luft gewonnenen Kondensat ist unvergleichlich mehr davon enthalten, als in dem im geschlossenen Raume erzeugten. Schöne schätzt den Gehalt der Atmosphäre auf 0,000000000407 g oder 0,000000268 ccm dampfförmiges H_2O_2 in 1 l Luft; er schreibt dem Sonnenlichte einen wesentlichen Antheil an der Bildung des atmosphärischen H_2O_2 zu. Kern findet im Regenwasser von Petersburg (Ch. N. **37.** 35) bei Polarwinden weniger als bei Südwinden. Der von Schönbein (J. pr. **83.** 95) als freies Antozon bezeichnete Körper im dunkelblauen Flussspath von Wölsendorf dürfte H_2O_2 enthalten; wenigstens gaben 5 g des Minerals, mit H_2O verrieben, eine Lösung, in der sich 2,125 mg H_2O_2 vorfanden. Von Clermont (C. r. **80.** 1591) ist in Säften von Tabak-, Weinstock- und Latticharten H_2O_2 durch Schönbein's Reagens, KJ-Stärke und $FeSO_4$, nachgewiesen worden. Vergl. Griesmayer (B. **1876.** 835) und Schönbein (J. **1868.** 179); dies wird von Bellucci bestritten (G. **8.** 392), der die Bläuung des Schönbeinschen Reagens theils dem Tanningehalte der Pflanzensäfte, theils der Wirkung der Luft zuschreibt. Er (B. **1879.** 136) vermochte das H_2O_2 in Pflanzensäften vermittelst der Chromsäurereaktion nicht nachzuweisen.

Wurster will H_2O_2 im Speichel gefunden haben (B. **1886.** 3206). Löw (Physiol. Ges. München **1888.** 92) wendet sich gegen die Verlässlichkeit des Wurster'schen Reagens (Tetramethylen-Paraphenylendiaminpapier), welches auch durch Chinone gebläut werde. Dadurch werden auch Wurster's Schlussfolgerungen (B. **20.** 2934) bezüglich des Vorkommens des H_2O_2 in den Milchsäften vieler Blüthen, in Samenprodukten, in Mikroorganismen, und bezüglich seiner Bildung durch die Lebensthätigkeit des Protoplasma überhaupt unsicher.

Darstellung. Zersetzung von BaO_2, oder $BaO_2 + 8H_2O$, durch verd. Säuren, Thénard (A. ch. **8.** 306; **9.** 51, 93, 314, 441; **10.** 114, 335; **11.** 85, 208; **50.** 80): $BaO_2 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O_2$. Nach Duprey (C. r. **55.** 736) und Balard (C. r. **55.** 758) entsteht die Verbindung auch bei allmählichem Eintragen von sehr fein gepulvertem BaO_2 in H_2O bei gleichzeitigem Durchleiten von CO_2. Wendet man verd. H_2SO_4 an, so gelingt es bei Anwendung reiner Materialien durch abwechselndes Eintragen der Säure und des fein zerriebenen Hyperoxyds und wiederholte Filtration eine H_2O_2-Lsg. zu erhalten, welche entweder H_2SO_4 oder BaO_2 in geringem Ueberschusse enthält, von welchem sie leicht durch vorsichtiges Ausfällen mit BaO_2, bezw. H_2SO_4 befreit werden kann. Zur Darstellung eines möglichst konz. H_2O_2 fügt Thénard zu 200 ccm H_2O die 15 g $Ba(OH)_2$ äquivalente HCl, löst darin unter Eiskühlung 12 g feuchtes, zerriebenes BaO_2, fällt mit H_2SO_4 in geringem Ueberschusse, fügt nochmals 12 g BaO_2 und entsprechende Menge H_2SO_4 hinzu, filtr., wäscht und reservirt die letzten Waschwässer für späteren Gebrauch. Das Filtr., noch dreimal in gleicher Weise behandelt, wird mit 2 bis 3 g konz. H_3PO_4 versetzt und durch geringen Ueberschuss von BaO_2 Fe, Mn und Al als Phosphate und ausserdem SiO_2 gefällt, die Fällung durch etwas $Ba(OH)_2$ vollendet, der Ueberschuss des letzteren durch H_2SO_4, HCl vollkommen durch Ag_2SO_4 und der letzte Rest H_2SO_4 durch $BaCO_3$ entfernt. Das letzte Filtr. wird im Vakuum über H_2SO_4 verdunstet, bis 1 Vol. im Stande ist, 250 Vol. O zu entwickeln. Weitere Konzentration ist nur nach Ansäuern mit 2 bis 3 Tropfen H_2SO_4 und Dekantiren von ausgeschiedener Kieselsäure möglich. Die Grenze der Konzentration ist erreicht, wenn 1 Vol. der Flüss. bei der Zersetzung 475 Vol. O entwickelt. Dieses höchst konz. H_2O_2 ist nur bei Eiskälte in Glasstöpselflaschen und auch da nicht vollkommen unzersetzt haltbar. — Thomsen (B. **1874.** 73) zersetzt reines, aus käuflichem BaO_2 dargestelltes, noch feuchtes $BaO_2 + 8H_2O$, das in diesem Zustande sehr leicht angreifbar ist, durch verd. H_2SO_4 (1:5). Das $BaO_2 + 8H_2O$ gewinnt er durch Auflösen von BaO_2 oder dem käufl. Hydrat in verd. HCl, Ausfällung der fremden Oxyde und des SiO_2, mit $Ba(OH)_2$, Filtr. und Zusatz von Baryt-Lsg. zum Filtr. (vergl. Gawalowski, Allgem. österr. Chem. und Techn. Zeitg. Bbl. **1889.** 7, 8, 9; Apothek.-Zeitg. **4.** 530). Pelouze (Berzelius, **1.** 411) stellt H_2O_2 durch Einwirkung von HFl oder H_2SiFl_6 auf BaO_2 bei guter Kühlung dar, wobei sich unlösliches $BaFl_2$, bezw. $BaSiFl_6$, letzteres nach Schönbein unvollkommen, abscheidet. Hanriot (C. r. **100.** 56, 172) gewinnt durch Einwirkung von HFl auf BaO_2 rohes H_2O_2 mit 6 bis 8 Vol. wirksamen O, versetzt zur Entfernung von Fe und Mn mit $Ba(OH)_2$ bis alkalisch, fügt zum Filtr. H_2SO_4 bis neutral, trennt von $BaSO_4$, konz.

bis auf einen Gehalt von 15 Vol. wirksamem O auf dem Wasserbade und gewinnt nun durch partielles Ausfrieren ein Präparat mit 70 bis 80 Vol. O, welches im trockenen Vakuum weiter konz. wird. Rascher als das kalte Vakuum führt Destillation bei 30 mm Druck zu einem an H_2O_2 sehr reichen Rückstande mit 267 Vol. O. Die überdestillirende Flüss. enthält um so mehr H_2O_2 in sehr reinem Zustande, je konz. der Rückstand. Verluste an H_2O_2 infolge Zersetzung sind nicht zu vermeiden, wenn auf ein Produkt hingearbeitet wird, das mehr wie 150 Vol. O liefert. Darstellung mittelst HFl, H_2SiFl_6, H_3PO_4, siehe auch Lindner (Monit. scientif. [3] **5**. 818), nach welchem ein Gehalt an letzterer Säure, oder falls eine andere schon vorhanden, Zusatz von Natriumphosphat konservirend wirkt, ferner Davis (Ch. N. **39**. 221), Mason (Pharm. J. Trans. [3] **11**. 704). Die von Osann (Ch. C. 1862. 97) und C. Hoffmann (A. **136**. 188) vorgeschlagene Methode, Zersetzen von Kaliumhyperoxyd mit H_2SiFl_6 oder Weinsäure hat sich nicht eingebürgert.

Sonstige Bildungsweisen. 1. In kleinen Mengen bei rascher Verbrennung von H in Luft neben O_3 und N_2O_3. Struve (N. Petersb. Acad. Bl. **15**. 325) bei Verbrennung von H in O sowohl als O in H und bei Explosion von Knallgas, Schüller (P. A. [2] **15**. 292); durch Daraufleiten einer CO-, H-, Leuchtgas- oder Wassergasflamme auf kaltes H_2O, Traube (B. **1889**. 295); beim Aufleiten einer Cyanflamme auf kaltes H_2O, Dixon (Ch. N. **49**. 94); diese von Traube und Dixon beobachtete Bildungsweise ist nach letzterem bloss die Folge der Verdampfung von H_2O, da letzteres beim Verdampfen auf heissem Sandbade ohne Flamme H_2O_2-Reaktionen annimmt.

2. Als Nebenprodukt, bei der in Gegenwart von H_2O sich vollziehenden freiwilligen Oxydation der verschiedenartigsten Substanzen, so bei Autoxydation von PdH_2 in Anwesenheit von Luft und angesäuertem H_2O, Leeds (Pharm. J. Trans. [3] **11**. 1068), vergl. Traube (B. **1883**. 23); es entsteht hingegen nicht aus PdH_2 durch blosse Einwirkung feuchter Luft, Baumann (B. **1883**. 2146). Auf Autoxydation ist ferner das Auftreten des H_2O_2 zurückzuführen bei Berührung von feuchtem P mit Luft oder mit O, Engler und Nasse (A. **154**. 215, vergl. Kingzett, Ch. N. **40**. 96); bei Berührung der Amalgame des Pb, Zn, Pd mit Luft und H_2O, Traube (B. **1882**. 659; vergl. auch 2421, 2434); beim Schütteln von Zinkamalgam mit alkoholischer H_2SO_4 und mit Luft, von Lustig (D. R. P. 40690, Ch. C. **1887**. 1420) sogar als Darstellungsmethode vorgeschlagen; beim Durchleiten von Luft durch Lsgn. starker Basen in Gegenwart von Metallen, die mit ihnen keinen H entwickeln, z. B. Cu, Mg, Sn und bei Anwendung von NH_3 auch Al, Kappel (A. P. [3] **20**. 574; **24**. 897); bei Einwirkung von Zinkamalgam auf Kalkmilch, Traube (Ch. C. **1890**. I. 64); bei Einwirkung von O auf Cu in Gegenwart von H_2SO_4 und $(NH_4)_2CO_3$, Traube (B. **1885**. 1887); bei Entfärbung von Indigschwefelsäure-Lsg. durch O_3, Houzeau (C. r. **75**. 349), A. und P. Thénard (C. r. **75**. 478); durch Einwirkung von Luft oder O_3 auf Ae., Schönbein (J. **1866**. 101), v. Babo (J. **1863**. 135), Kingzett (J. **1880**. 249), Berthelot (C. r. **92**. 895), Buchner (B. **1885**. 376), Torquato Gigli (Schweiz. W. für Pharm. **27**. 85), Dunstan und Dymond (C. r. **90**. 1050), nicht aus reinem Ae., Dunstan und Dymond (Ch. N. **61**. 237); bei Berüh-

rung von Terpentinöl und anderen Terpenen mit H_2O und Luft, Kingzett (Soc. [2] **13.** 210 und Rep. Br. Assoc. **1875.** 2. Abth. 43). Nach Berthelot (l. c.) entsteht aus Ae. durch das O_3 Aethylperoxyd, $(C_2H_5)_2O_2$, welches durch H_2O in Alk. und H_2O_2 zerfällt:

$$(C_2H_5)_2O_2 + 2H_2O = 2C_2H_5OH + H_2O_2.$$

Nach Kingzett (Soc. [2] **13.** 210) entsteht durch Autoxydation von Terpentinöl vorerst die Verbindung $C_{10}H_{14}O_4$, welche mit H_2O in H_2O_2 und Kamphersäure zerfällt: $C_{10}H_{14}O_4 + 2H_2O = H_2O_2 + C_{10}H_{16}O_4$. Bezüglich Traube's Theorie der H_2O_2-Bildung bei Autoxydationen siehe Traube (B. **1882.** 659, 2441, 2434, **1889.** 1496, 1515), vergl. dieses Werk, Kapitel H_2O, ferner Hoppe-Seyler (J. **1879.** 189), Kingzett (Ch. N. **46.** 141), Hoppe-Seyler (H. **10.** 36), Richarz (Ch. C. **1887.** 1193; **1888.** 885).

3. Neben Ueberschwefelsäure entsteht H_2O_2 bei Elektrolyse von verd. H_2SO_4, welche weniger als 2 Mol. H_2O für je 1 Mol. H_2SO_4 enthält, Berthelot (C. r. **86.** 71), Richarz (P. A. [2] **31.** 912). Durch Elektrolyse verdünnterer Säure entsteht bloss Ueberschwefelsäure, welche mit H_2O in H_2O_2 und H_2SO_4 zerfällt. Vergl. die älteren Angaben: Meidinger (A. **88.** 57), Bunsen (P. A. **91.** 621), Schönbein (P. A. **65.** 161), Hoffmann (P. A. **132.** 607), Tyndall (On heat etc. London **1863.** 362), Rundspaden (P. A. **151.** 306). Dabei ist zu berücksichtigen, dass vor Entdeckung der Ueberschwefelsäure durch Berthelot Verwechslungen dieser Verbindung mit H_2O_2 unvermeidlich waren.

Eigenschaften. Bei gewöhnlicher T. im trockenen Vakuum möglichst konz., eine farblose syrupdicke Flüss. vom SG. 1,453, bei -30^0 noch nicht erstarrend, im Vakuum schon bei gewöhnlicher T., wenn auch schwieriger wie H_2O unzersetzt flüchtig, von neutraler Reaktion, Lackmus und Kurkuma bleichend, von herbem, gleichzeitig bitterem Geschmack, der an Brechweinstein erinnert, geruchlos, verdickt den Speichel, erzeugt auf der Zunge und auf der Haut momentan weisse Flecke und bewirkt auf letzterer nach einiger Zeit starkes Jucken. Im konz. Zustande äusserst leicht durch die verschiedenartigsten Ursachen zersetzlich, liefert es dabei glattauf H_2O und das 475fache seines Vol. O bei 14^0 und 760 mm. Die Zersetzung erfolgt entweder unter lebhaftem Aufbrausen oder unter Explosion, letzteres dann, wenn das Präparat auf feinpulveriges Ag_2O, Pb_3O_4, PbO_2, MnO_2, Ag, Pt, Os, auftropft. Im Dunkeln ist hierbei Lichterscheinung zu bemerken. Selbst bei gewöhnlicher T. erfolgt spontan sichtbare Entwickelung von O, die mit steigender T. zunimmt. Bei raschem Erhitzen auf 100^0 tritt Explosion ein. Die wässerigen Lsgn. sind in dem Maasse beständiger, als sie verd. sind. Zusatz von Säure erhöht (Berthelot, C. r. **90.** 897) und selbst sehr geringe Alkalimengen, wie sie aus dem Glase aufgenommen werden können, vermindern die Beständigkeit. Thénard (ll. c.); Böttger hält Säurezusatz behufs Aufbewahrung für unnöthig (D. **209.** 157). Nach Downes und Blunt (Nature **20.** 521) wird eine 8%ige Lsg. nach 10 Monaten durchs Licht vollkommen zersetzt, während sie sich im Dunkeln hält; in dickeren Gläsern erfolgt die Zersetzung langsamer. Bezüglich der Zersetzung angesäuerter H_2O_2-Lsgn. verschiedenen Gehaltes, bei gewöhnlicher T. siehe Berthelot (l. c.).

Nach Hanriot (C. r. **100.** 56, 172) kann eine reine verd. H_2O_2-Lsg. bis auf einen Gehalt von 12 Vol. hyperoxydisch gebundenen O durch Dest. unter gewöhnlichem Drucke, ohne Zersetzung, auf dem H_2O-Bade (allerdings mit Verlust von 0,66 des H_2O_2) bis zu einem Gehalte von 72 Vol. hyperoxydischem O konz. werden. Bei der Dest. im Vakuum unter 30 mm Druck ist bis zu einem Gehalte vom 150 Vol. hyperoxydischem O keine Zersetzung wahrnehmbar, bei weiterer Dest. geht mit dem H_2O um so mehr H_2O_2 über, je konz. der Rückstand wird (siehe oben bei Darstellung). Wässerige Lsgn. lassen weniger H_2O_2 abdunsten als solche in 70%iger H_2SO_4, Traube (B. **22.** 1528). Verd. wässerige Lsgn. von H_2O_2 scheiden nach Schönbein vollkommen reines Eis aus, so dass sie durch Ausfrieren konz. werden können, wobei Rühren zu vermeiden. Hanriot (l. c.) vermochte durch partielles Ausfrieren den Gehalt an H_2O_2 nur sehr langsam zu erhöhen infolge Bildung eines zwischen —13 und —15° schmelzenden Hydrates. Vergl. Otto (Graham-Otto, **1863.** I. 295). H_2O_2 ist in H_2O und Alk. vollkommen lösl. Wässerigen Lsgn. wird es durch Ae. theilweise entzogen.

Wässeriges H_2O_2 wirkt toxisch, indem es besonders das Rückenmark affizirt und das Auftreten von Zucker im Harne hervorruft. Letale Dosis 6 bis 8 ccm einer 4%igen Lsg. pro 1 kg Hund. Capranica und Colosanti (B. **1883.** 1105). H_2O_2 wirkt antiseptisch, Miquel (Monit. scient. [3] **14.** 170).

Nach Hanriot (C. r. **100.** 172) besitzt vollkommen reines (?) H_2O_2 sauere Reaktion und einen salpetersäureähnlichen Geruch; es leitet die Elektrizität besser als H_2O und gibt hierbei an der +Elektrode reichlich O, an der —Elektrode ein mit der Dauer des Versuches wechselndes Gemenge von H und O. Nach Schöne (A. **197.** 137) ist H_2O_2 kein Elektrolyt, in seiner mit H_2SO_4 angesäuerten wässerigen Lsg. wird nur das H_2O bezw. H_2SO_4 elektrolysirt und dabei sekundär das Hyperoxyd durch das entstehende H und O zerstört. Vergl. Baudrimont (J. **1866.** 160) und Becquerel (A. ch. [3] **11.** 179). Die Bildungswärme des H_2O_2 aus H_2O und O beträgt —21600 Cal. Berthelot (C. r. **90.** 331); demzufolge wird diese Wärmemenge beim Zerfall von 1 Mol. H_2O_2 in H_2O und O entwickelt. Nach Favre und Silbermann beträgt sie —23454 cal., nach Thomsen (Thermochem. Unters. Leipzig 1882, 57) —23059 cal. Der Bildung aus den Elementen entspricht die Wärmetönung: $(H_2O_2Aq) = +45298$ cal., der Reduktion durch H: $(H_2O_2Aq, H_2) = +91416$ cal., Thomsen (l. c.).

Konstitution. Gewöhnlich durch H—O—O—H ausgedrückt. Traube (B. **1886.** 1111) betrachtet jedoch H_2O_2 als eine Mol.-Verbindung $O_2 . H_2$, in der das O-Mol. unabhängig von den zwischen den beiden O-At. wirkenden Valenzen dem H gegenüber zwei weitere Valenzen geltend macht. Die H-At. sind nur lose gebunden; daher gewisse reduzirende Wirkungen des H_2O_2. Aber auch die Bindung der O-At. ist infolge konkurrirender Anziehung zwischen H und O gelockert, wodurch der leichte Zerfall in H_2O und O und die oxydirende Wirkung erklärt wird. Geuther drückt die Konstitution des H_2O_2 durch $O = \overset{III}{H} — OH$, Kingzett durch $H_2 = \overset{IV}{O} = \overset{II}{O}$ aus (Ch. N. **46.** 141).

Chemisches Verhalten. 1. Konz. H_2O_2 wird durch eine Anzahl von Körpern in H_2O und O zerlegt, ohne dass diese scheinbar verändert werden, so durch C, Ag, Os, Pd, Au, Pt, Rh, Hg, Pb, Bi, Mn, sehr träge durch Cu, Ni, Co, Cd. Diese Körper wirken um so energischer, je feiner vertheilt sie angewendet werden Thénard (l. c.). Nach Fairley (Soc. **1877**. 1) wirken Au, Pt, Ag, je nach Vertheilung, Verdünnung, T. und Reaktion der Flüss., verschieden lebhaft ein. Am raschesten verläuft die Zersetzung in alkalischer, am langsamsten in saurer Lsg.; in ersterem Falle und in neutraler Lsg. bleiben die genannten Metalle nicht ganz unverändert, sondern entstehen — zum Theile leichtzersetzliche — Oxyde derselben. In saurer Lsg. lösen sich diese zu den entsprechenden Salzen auf. Nach Berthelot (Bl. **34**. [2] 35 und C. r. **90**. 572) wird feinvertheiltes Ag durch verd. H_2O_2 theilweise in Ag_4O_3 umgewandelt, das sich beim Ausziehen des Gemenges mit verd. Säuren unter O-Entwickelung löst. Auf der Bildung und Wiederzersetzung eines noch O-reicheren Oxyds, Ag_2O_3, beruht nach Berthelot die Katalyse von H_2O_2 durch Ag: a) $Ag_4O_3 + 3H_2O_2 = 2Ag_2O_3 + 3H_2O$; b) $2Ag_2O_3 = Ag_4O_3 + 3O$. Die Oxyde des Pb, Mn, Co, ferner MnO_2 zersetzen konz. H_2O_2 stürmisch, weniger heftig die Hydroxyde des Na, K, Mg, Ni, schwach die Oxyde Fe_2O_3, CuO, Bi_2O_3, MgO, sehr schwach BaO_2, SrO_2, CaO_2, ZnO, CeO, TiO_2, U_2O_3, Fe_3O_4 und noch langsamer Na_2CO_3, $KHCO_3$, NaCl, KCl, NH_4Cl, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $MnSO_4$, $ZnSO_4$, FeO, CuO, $MnCl_2$, $Mn(NO_3)_2$, Hg_2O, MnO. Auch gewisse organische Substanzen: Fibrin und ausgewaschenes Parenchym von Lunge, Nieren, Milz entwickeln daraus reinen O, während andere, wie Harnstoff, Leim, Eiweiss, ohne Wirkung sind (Thénard). Viele organische Substanzen entwickeln mit H_2O_2 langsam CO_2-haltigen O, werden sonach oxydirt.

2. Auf folgende Substanzen wirkt H_2O_2 reduzirend: Platinhydroxyd Au_2O_3, Ag_2O, HgO, welche rasch in Metall, auf Pb_3O_4 und PbO_2, welche in PbO umgewandelt werden; dabei wird für je 1 Mol. H_2O_2 1 Mol. O entwickelt, welches zur Hälfte aus dem reduzirten Oxyd, zur Hälfte aus dem H_2O_2 stammt (Thénard). Nach Traube hingegen wirkt H_2O_2 mit seinem vollen H-Gehalte reduzirend, indem gleichzeitig sein ganzer O in inaktiver Form frei wird. Nach Bayley (Phil. Mag. [5] **7**. 126) wird Nickelperoxyd durch H_2O_2 zu $Ni(OH)_2$ reduzirt.

3. Eine Anzahl von Verbindungen wird durch konz. H_2O_2 und zw. einige unter gleichzeitiger Entwickelung von O oxydirt: Se sehr lebhaft zu H_2SeO_4, As zu H_3AsO_4 ohne Entwickelung von O, As_2O_3 zu H_3AsO_4, As_2S_3 sehr heftig, mitunter unter Lichtentwickelung zu H_2SO_4 und H_3AsO_4; ähnlich Sb_2S_3 zu Antimonsulfat, K und Na unter Entzündung, oft unter Explosion zu ihren Hydroxyden, $Ba(OH)_2$ zu $BaO_2 + 8H_2O$, BaJ_2 zu $Ba(JO_3)_2$, Zn langsam zu ZnO, $Mn(OH)_2$ zu hydratischem Hyperoxyd, $Fe(OH)_2$ zu $Fe_2(OH)_6$ $Co(OH)_2$ zu $Co_2(OH)_6$, Cr zu CrO_3, W zu WO_3, Mo zu MoO_3 sehr heftig unter Entflammung, Molybdänsulfid unter Lichtentwickelung zu H_2SO_4 und MoO_3, FeS zu $FeSO_4$, HgS und AgS wirken fast gar nicht, Bi_2S_3 und SnS_2 sehr schwach, Thénard.

Bayley (l. c.) und Berthelot (A. ch. [5] **21**. 146) erklären viele der unter 1. angeführten Zersetzungen durch Bildung höherer Oxyde, welche unter Freiwerden von O durch H_2O_2 in die ursprünglichen Verbindungen zurückverwandelt werden, nun einer abermaligen Oxydation

fähig sind u. s. w. — chemische Katalyse. Die Bildung eines leichtzersetzlichen, sauerstoffreicheren Kupferoxydhydrates von gelber Farbe ist schon von Thénard, später von Bayley (l. c.) beobachtet worden, von Letzterem ferner die Umwandlung von $Co(OH)_2$ bei Gegenwart von Alkali in schwarzes Peroxyd, während $Ni(OH)_2$ nicht verändert wird. Sowie die Bildung der Peroxyde eingetreten ist, beginnt O-Entwickelung. Bayley (l. c.) unterscheidet neben der chemischen Katalyse auch eine physikalische, lediglich auf Oberflächenwirkung sonst indifferenter Körper beruhende.

Bei Gegenwart von verd. Säuren wirkt nach Fairley (Soc. **1877.** 1) verd. H_2O_2 auf die meisten Metalle oxydirend. Auch solche, welche unter gewöhnlichen Umständen von den Säure-Lsgn. nicht angegriffen werden, lösen sich bei Gegenwart von H_2O_2 zu den entsprechenden Salzen auf. Ag wird so von verd. H_2SO_4 in sein Sulfat, Pt, Hg, Cu von verd. HCl in $PtCl_4$, Cn_2Cl_2, Hg_2Cl_2 umgewandelt. Neutrale Lsg. von $KMnO_4$ wird nach Weltzien zu KOH und hydratischem MnO_2 reduzirt. In schwefelsaurer oder salpetersauer Lsg. tritt Entfärbung und Gasentwickelung bei gewöhnlicher T., bloss Entfärbung ohne sichtbare Bildung von O bei -12^0 ein, eine Erscheinung, welche nach Berthelot (A. ch. [5] **21.** 176) auf der Bildung eines O-reicheren H-Oxydes, etwa H_2O_3, beruht, das bei gewöhnlicher T. in H_2O und O_2 zerfallen würde. Vergl. P. Thénard (C. r. **75.** 177) und Schönbein, ferner Gorgeu (C. r. **110.** 958). Je nach den äusseren Bedingungen wirkt H_2O_2 auf die Oxyde des Tl, Mn und Pb verschieden ein. Bei Gegenwart von Alkali werden die O-ärmeren in die O-reicheren, bei Gegenwart von Säuren die O-reicheren in die O-ärmeren Verbindungen übergeführt. In neutraler Lsg. wird H_2O_2 durch PbO_2, MnO_2, Tl_2O_3 katalysirt. Schöne (A. **196.** 58). Aus Lsg. von basischen $CuSO_4$ fällt H_2O_2 vorerst schwarzes CuO_2, das bei weiterem Zusatze von H_2O_2 in blaues $Cu(OH)_2$ übergeht, Gawalowski (Ch. C. **1890.** I. 730).

4. H_2O_2 oxydirt ohne Entwickelung von freiem O, demnach selbstglattauf in H_2O übergehend, SO_2 zu H_2SO_4, wässerigen H_2S zu H_2O, S und wenig H_2SO_4, HJ zu H_2O und J, Zinnhydroxydul zu Zinnhydroxyd und fällt aus den Lsgn. der Hydroxyde von Ba, Sr, Ca, deren Dioxyde in hydratischer Form, Thénard. Die Hydroxyde von Cd, Zn, Mg werden durch H_2O_2 in die entsprechenden Superoxyde übergeführt, Kurilow (Ch. C. **1890.** I. 420). H_2Se wird augenblicklich zu Se oxydirt, Faber (C. r. **102.** 703).

O_3 wird durch H_2O_2 in inaktiven O unter gleichzeitiger Bildung von H_2O umgewandelt, Schönbein (J. **1859.** 59), Meissner (J. **1863.** 126, 144), Hofmann (J. **1865.** 125), Engler und Nasse (J. **1870.** 210), Schöne (A. **196.** 239).

Von verd. H_2O_2 wird J bei Gegenwart von kohlensaurem Alkali in MJ übergeführt, Cr_2O_3 in alkalischer Flüssigkeit zu Chromsäure oxydirt, Lenssen (J. pr. **81.** 276); letztere wandelt sich durch H_2O_2 in saurer Lsg. in die blaue Ueberchromsäure um, welche namentlich bei Einwirkung eines Ueberschusses von H_2O_2 rasch unter O-Entwickelung in ein Chromisalz übergeht, Barreswil (C. r. **16.** 1085); vergl. Schönbein (J. pr. **80.** 257). Die dabei entwickelte O-Menge beträgt zwischen 6 und nicht ganz 9 At. für 2 Mol. CrO_3; die Variationen hängen nach Brodie (L. R. Soc. Proc. **11.** 442) davon ab, ob CrO_3 oder H_2O_2 im

Ueberschusse vorhanden. Die blaue Chromverbindung ist nach Moissan (C. r. **97.** 96) nicht Ueberchromsäure, CrO_4 (nach Berthelot Cr_2O_7), sondern $CrO_3.H_2O_2$. Sie zersetzt sich bei niedriger T. langsam, bei höherer rasch zu CrO_3, H_2O und O ($Cr_2O_3 : O = 0{,}058$ g : 9,25 ccm); sie wird durch Säuren und Basen, durch MnO_2, PbO_2, Pb_3O_4, HgO, CO, sofort zersetzt und liefert mit Na ein Gemenge von H und O; vergl. Berthelot (C. r. **108.** 157, 477; C. r. **1889.** I. 503). Die Purpurfarbe, welche bei Zusatz von H_2O_2-Lsg. zu Bichromaten entsteht, rührt nach Berthelot (l. c.) von einer Mischung von Ueberchromsäure und einer braunen Verbindung, $nCrO_3.Cr_2O_3 + 3H_2O_2$, her, entstanden nach: $(n+2)CrO_3 + 6H_2O_2 = nCrO_3.Cr_2O_3.3H_2O_2 + 3H_2O + 6O$; sie zersetzt sich sehr leicht nach: $nCrO_3.Cr_2O_3.3H_2O_2 = (n+2)CrO_3 + 3H_2O$. Dadurch erscheint die scheinbar katalytische Zersetzung des H_2O_2 durch $K_2Cr_2O_7$ erklärt. Lässt man, nach Berthelot (C. r. **108.** 24) einmal H_2O_2 in CrO_3-Lsg. einfliessen, das andere Mal umgekehrt CrO_3-Lsg. in H_2O_2, so spielt sich im ersten Falle der Prozess $2CrO_3 + H_2O_2 = Cr_2O_3 + 3H_2O + 3O_2$, im zweiten Falle die auf einander folgenden Reaktionen: $2CrO_3 + H_2O_2 = Cr_2O_7 + H_2O$ und $Cr_2O_7 + 4H_2O_2 = Cr_2O_3 + 4O_2 + 4H_2O$ ab. PbO_2 wird durch H_2O_2 zu PbO reduzirt, umgekehrt wird es auch in geringer Menge aus PbO gebildet; wenn man H_2O_2mit Bleiessig zu sammenbringt, entsteht in geringer Menge vorübergehend PbO_2, Schönbein. Fe und $Fe(OH)_2$ werden zu $Fe_2(OH)_6$, Weltzien, Ferrosalze in saurer Lsg. zu Ferriverbindungen oxydirt, Lenssen, Schönbein, ebenso auch in neutraler, Weltzien, während in alkalischer Flüss. $Fe_2(OH)_6$ und eisensaures Kalium zu Oxydul reduzirt werden. Cu_2O und Hg_2O geben in saurer Lsg. CuO und HgO, in alkalischer hingegen wird CuO zu Cu_2O reduzirt, Schönbein. Ag_2O wird auch bei Anwesenheit von HNO_3 theilweise reduzirt, Thénard. Einwirkung von H_2O_2 auf die Oxyde des Mn, Cr, Pb, Hg, in saurer und alkalischer Flüss.; vergl. Martinon (Bl. [2] **43.** 355, Bl. **45.** 862). Ferrocyanwasserstoffsäure wird zu Ferricyanwasserstoffsäure oxydirt, hingegen Ferricyankalium in alkalischer Lsg. zu Ferrocyankalium reduzirt. Bezüglich der Wirkung von H_2O_2 auf Halogene und Halogenwasserstoffsäuren und deren Salze widersprechen sich die Angaben. Br entwickelt O unter gleichzeitiger Umwandlung in HBr, Schönbein, Fairley (Soc. **1877.** 1). Nach Letzterem ebenso Cl und J. Nach Lenssen wird HCl zu Cl oder ClOH, HBr zu Br oxydirt. Fairleys Angaben bezüglich Cl bestätigen die vor ihm von Weltzien (J. **1860.** 57, **1866.** 106) gemachten Beobachtungen in Uebereinstimmung mit einer späteren Publikation von Schöne (A. **196.** 239); vergl. Brodie (J. **1850.** 296), Aschoff (J. **1860.** 163). Nach Schönbein wird aus JH J abgeschieden und KJ, namentlich bei Anwesenheit von etwas $FeSO_4$ in neutraler oder für sich in saurer Lsg. unter Abscheidung von J zersetzt. Meissner (J. **1863.** 144), ebenso Struve (J. **1869.** 194, **1873.** 188), Löw (J. **1870.** 215) bestreiten die Abscheidung von J in saurer Lsg. Vergl. Schmidt (Hämatologische Studien, Dorpat **1865.** 62), Weltzien (J. **1866.** 106).

Eine eingehende Untersuchung über diese wichtige Reaktion liegt von Schöne (A. **195.** 228) vor: Reines H_2O_2 scheidet aus reinem KJ sowohl als Dampf, wie auch in wässeriger Lsg. J ab unter gleichzeitiger Bildung von KOH und zwar um so später, je verdünnter es

ist; bei Gegenwart von $FeSO_4$ tritt Abscheidung von J momentan ein; die Einwirkung von H_2O_2 auf KJ ist von Entwickelung von O begleitet, bei mehr als 0,2 % H_2O_2 unter lebhaftem Schäumen. Die Menge des abgeschiedenen J ist bis zu einem gewissen Grade unabhängig von der relativen Menge H_2O_2; nur wenn weniger als 0,0012 g H_2O_2 in je 1 l Lsg. vorhanden, ist ein Unterschied in der Jodabscheidung bei nachfolgendem Stärkezusatze wahrnehmbar. Sehr geringe Mengen von H_2SO_4 oder CO_2 sind auf die Reaktion ohne Einfluss. Die Menge KJ, die selbst in grosser Verdünnung eine grosse Menge H_2O_2 zersetzt, ist verschwindend klein; diese katalytische Wirkung des KJ erklärt Schöne durch Annahme einer in ihrem Betrage von der Menge des vorhandenen H_2O abhängigen Dissociation des Salzes (I) und der nachfolgenden Prozesse:

$$\text{I. } 2\,KJ + 2\,H_2O_2 = 2\,KOH + 2\,JH,$$
$$\text{II. } H_2O_2 + 2\,KOH = K_2O_2 + 2\,H_2O,$$
$$\text{III. } H_2O_2 + 2\,HJ = 2\,H_2O + J_2,$$
$$\text{IV. } J_2 + K_2O_2 = 2\,KJ + O_2.$$

Das regenerirte KJ zersetzt sich wieder nach I. Dieser Kreisprozess ist jedoch unvollständig, weil ein Theil des KOH und J neben einander bestehen bleibt; bei grosser Wassermenge tritt II nur an einem Theile von KOH aus I ein, daher für IV zuviel J vorhanden ist, oder KOH und J theilweise aus dem Aktionskreise treten. Dass diese zwei Körper neben einander bestehen, erklärt sich nach Schönbein (J. **1861.** 132) aus der schützenden Wirkung grösserer Mengen von KJ auf J gegenüber KOH. Die Verlangsamung der Reaktion bei steigender Verdünnung ist die Folge der von der Verdünnung in gleicher Weise abhängigen Reaktionsgeschwindigkeit bei II. In ähnlicher Weise erklärt Schöne die Zersetung von H_2O_2 durch andere Salze, ohne zu der Annahme von Engler und Nasse (J. **1870.** 210) seine Zuflucht nehmen zu müssen, welche die zersetzende Wirkung des $CaCl_2$ und KCl auf Wasserentziehung zurückführen wollen. KBr katalysirt nach Schöne das H_2O_2 in 22 Stunden vollständig, KCl etwas weniger als 25 %, NaCl 5 % desselben. Die Behauptung von Berthelot (C. r. **90.** 333), dass H_2O_2 und reines KJ bei Ausschluss von CO_2 auf einander nicht einwirken, wird von Schöne widerlegt (B. **1880.** 627). Denn eine Mischung, enthaltend 25 g reines KJ und 1 g H_2O_2 entwickelt stürmisch unter schwacher Färbung und Eintritt alkalischer Reaktion O.

Durch Einwirkung von H_2O_2 auf Natriumhydroxydlsg. entsteht die Verbindung $Na_2O_2 . 8\,H_2O$ und bei überschüssigem H_2O_2 die Verbindung $Na_2O_2 . 2\,H_2O_2 . 4\,H_2O$, welche durch Abdampfen im Vakuum isolirt werden können. Bei Einwirkung von H_2O_2 auf Kalilauge entsteht K_2O_4, vielleicht aus intermediärem K_2O_2 nach: $3\,K_2O_2 + 6\,H_2O = K_2O_4 + 4\,KOH . H_2O$. Beim Abdampfen im Vakuum mit überschüssigem H_2O_2 entsteht die sehr unbeständige Verbindung $K_2O_2 . 2\,H_2O_2$, welche sich zwischen -10 und $+50^0$ zersetzt, wahrscheinlich nach: I. $K_2O_2 . 2\,H_2O_2 = K_2O_4 . 2\,H_2O$, II. $K_2O_4 + 2\,H_2O = K_2O_2 + 2\,H_2O + O_2$, III. $3\,K_2O_2 + 6\,H_2O = K_2O_4 + 4\,KOH . H_2O$. Vergleiche Drechsel (J. pr. [2] **18.** 303. Durch Einwirkung von H_2O_2 auf die Lsg. der Hydroxyde der Erdalkalimetalle entstehen Nieder-

schläge von der allgemeinen Zusammensetzung $MO_2.8H_2O$. Bei Wechselwirkung von überschüssigem H_2O_2 auf BaO_2 entsteht die schon durch kaltes H_2O zersetzliche Verbindung $BaO_2.H_2O_2$; sie entsteht auch durch Versetzen einer H_2O_2-haltigen Bariumsalzlsg. mit NH_3. Auf einer Beimengung derselben Verbindung beruht Berthelot's irrthümliche Formel $BaO_2.7H_2O$ für den durch H_2O_2 in überschüssigem $Ba(OH)_2$ entstehenden Niederschlag, Schöne (A. **192.** 257). Bezüglich der thermischen Vorgänge bei Wechselwirkung von Bariumhydroxyd und anderen Basen auf H_2O_2 siehe Berthelot (C. r. **90.** 334) und Schönes Kritik dieser Publikation (B. **1880.** 623).

Chlorkalk entwickelt mit H_2O_2 bei Gegenwart von Säure 4 At. O. I. $CaO_2Cl_2 + CaCl_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + 4Cl + 2H_2O$, II. $4Cl + 2H_2O_2 = 4HCl + 4O$, Aschoff (J. pr. **81.** 487). NH_3 wird durch H_2O_2 in NH_4NO_2, NO in eine Jodkaliumstärkekleister bläuende Verbindung von NO und H_2O_2 übergeführt. Unterchlorige Säure entbindet 2 At. O nach: $H_2O_2 + ClOH = H_2O + HCl + O_2$, Lunge (B. **1886.** 868).

Molybdänsäure wird auf Zusatz von H_2O_2 intensiv gelb gefärbt, ebenso molybdänsaures Natrium, wobei erst beim Schütteln unter Entfärbung Gasentwickelung eintritt. Blaues molybdänsaures Molybdän wird erst unter Gasentwickelung entfärbt und dann gelb. Reduzirte violette Titansäurelsg. wird ohne vorherige Entfärbung rothgelb, Schönn (Fr. **9.** 41). Hierbei entsteht nach Piccini (G. **12.** 151) eine höhere Oxydationsstufe des Ti, welche für je 1 Mol. des ursprünglichen TiO_2 nach Weller (B. **1882.** 2599) 0,86 At. von lose gebundenem O enthält, also wahrscheinlich TiO_3, während Piccini 4% davon vorfindet. (Für TiO_3 berechnet sich 16,28% lose gebund. O.) Nach späteren Versuchen Piccini's (G. **13.** 57) wirken äquimolekulare Mengen von TiO_2 und H_2O_2 auf einander ein und können aus der erhaltenen gelben Flüss. durch lösl. Basen nach Entfernung der H_2SO_4 gelbe Flocken niedergeschlagen werden, deren Zusammensetzung bei fraktionirter Fällung zwischen $2TiO_2 + O$ und $4TiO_2 + O$ schwankt, im trockenen Zustande: $5TiO_2 + O$, vergl. Jackson (Ch. N. **47.** 157). Nach Bärwald (B. **1864.** 1204) gibt käufliches Ammoniummolybdat mit H_2O_2 eine tiefgelb gefärbte Lsg., die beim Verdunsten grosse citronengelbe, monosymmetrische Krystalle mit 79.54% MoO_3, 7,33% NH_3, 3,13% H_2O_2 und 10% H_2O zurücklässt. Aehnliche Salze werden aus den Molybdaten von K, Na, Mg, und durch doppelte Umsetzung aus dem Ammoniumsalze ein unlösl. Ag- und Ba-Salz gewonnen. Vergl. ausser Schöne (l. c.) auch Werther (J. **1861.** 850), Weller (B. **1882.** 2592) und Denigès (C. r. **110.** 1007). Verhalten gegen Ce- und $Th(NH_4)_2$-Verbindungen siehe Lecoq de Boisbaudran (C. r. **100.** 605), Verhalten gegen die seltenen Erden Cléve (Bl. [2] **43.** 53). Sb_2S_3 wird in ammoniakalischer Lsg. zu $NH_4SbO_3.3H_2O$ oxydirt, Raschig (B. **1885.** 2743). Fulminursaures Natrium liefert NH_3, CO_2 und HCN, Ehrenberg (J. pr. [2] **32.** 230).

Erkennung. Von den aufgezählten Reaktionen eignen sich zum Nachweise von H_2O_2 die Schönbein'sche KJ-Reaktion, die Bildung von Bleihyperoxyd auf Zusatz einiger Tropfen von verd. Bleiessig, welche durch Zusatz von Essigsäure und Jodkaliumkleister infolge

der dadurch eintretenden Jodabscheidung bezw. Blaufärbung deutlicher sichtbar wird (vergl. Gawalowski, Ch. C. **1890.** I. 730), die Reduktion von Ferricyankalium und die in weiterer Folge hervorgerufene Bildung von Berlinerblau bei Gegenwart von Eisenchlorid, die Entfärbung von Indigolsg. bei Gegenwart von Eisenvitriol, die Bläuung von Guajaktinktur auf Zusatz von $FeSO_4$. Besonders charakteristisch ist jedoch die Chromsäure-Aether-Reaktion. Die auf H_2O_2 zu prüfende Flüss. wird mit verd. H_2SO_4 angesäuert, mit reinem Ae. überschichtet, einige Tropfen Kaliumbichromat hinzugefügt und geschüttelt. Bei Gegenwart von H_2O_2 färbt sich der Ae. von aufgenommener Ueberchromsäure blau. Der zu verwendende Ae. ist vorher vermittels derselben Reaktion darauf zu prüfen, ob er nicht schon von vornherein, wie dies öfter vorkommt, H_2O_2 enthält. Schönn (D. **210.** 317) empfiehlt die Gelbfärbung einer Lsg. von Titansäure in konz. H_2SO_4 als eine zugleich empfindliche und charakeristische H_2O_2-Reaktion, Böttger die Reduktion von Silberoxydammoniaklsg., die kein überschüssiges NH_3 enthält (Böttger's pol. Notizbl. **1872.** 21). Traube (B. **1884.** 1062) gibt eine Modifikation der Schönbein'schen KJ-Reaktion an, bestehend im Zusatze von Jodzinkstärke, verd. H_2SO_4, $FeSO_4$ und einigen Tropfen $CuSO_4$. Die KJ-Reaktion gestattet nach Schönbein noch 0,00000005 H_2O_2 zu erkennen; sie ist nicht anwendbar bei Gegenwart von organischen Substanzen, auf welche das frei gewordene J einwirkt; für solche Fälle empfiehlt er (J. pr. **92.** 145) die Indigo-Eisenvitriolreaktion. Die Bläuung, welche H_2O_2 auf Zusatz von Guajaktinktur bis zur milchigen Trübung und hierauf einiger Tropfen kaltbereiteten Malzextraktes annimmt, tritt noch durch 0,0000001, Schönbein (J. pr. **105.** 219), nach Schöne durch 0,00000005 H_2O_2 ein und wenn man die zu prüfende Flüss. nach Houzeau (C. r. **66.** 44) durch Ausfrieren konzentrirt, sogar noch durch 0,00000004.

Anwendung. Als Bleichmittel, namentlich für Seide, Federn und Haare, nach Lindner (Monit. scient. [3] **15.** 818) unter Zusatz von HNO_3, vergl. Loewner (D. **258.** 96); zum Bleichen von Knochen, Keyser (D. **257.** 436, siehe auch Allg. österr. Techn. Zeitg. **7.** 177), Göhring, (Ch. Z. **13.** 560) und Koller (Ch. C. **1890.** I. 240.) In der Kosmetik zum Blondbleichen dunkler Haare, unter dem Namen „Eau fontaine de jouvence golden“ zum ersten Male von E. H. Thiellay in den Handel gebracht, Schrötter (B. **1874.** 980); zur Wegnahme der letzten Reste von Natriumthiosulfat in der Photographie, A. Smith (J. **1873.** 1131); zur Wegnahme von Cl, Chlorkalk und SO_2 in der Bleicherei, Lunge (D. **259.** 196), als depolarisirendes Mittel in galvanischen Elementen, König (P. A. [2] **17.** 347), als Antiseptikum, Hamlet (Soc. **39.** 326). Unter dem Namen „Sanitas“ wird ein Antiseptikum in den Handel gebracht, welches durch Einwirkung von Luft-O auf H_2O und ein Terpen entsteht und neben H_2O_2 Kamphersäure enthält, Kingzett (Monit. scientif. [3] **7.** 715). Nach Schrodt (Ch. C. **1884.** 67) verzögert H_2O_2 die Säuerung der Milch und der Butter und bedingt durch seine Gegenwart die Wirkung des als „Wasserstoffsäure“ damals im Handel befindlichen Milchkonservirungsmittels, welches daneben auch HCl und Borax enthielt. Als Konservirungsmittel für Bier ist es nach Weingärtner (Ch. C. **1884.** 287) nicht

brauchbar. In den Laboratorien wird es zur Darstellung von O (siehe bei diesem) und nach Lunge (B. **1885**. 1872, 2030) vortheilhaft zur Titerstellung von $KMnO_4$-Lsg. verwendet. In der analytischen Chemie dient es als Oxydationsmittel.

Atmosphärische Luft.

Geschichtliches. Die Luft wurde bis zu Beginn des 17. Jahrh. im aristotelischen Sinne als ein Element, d. h. als typischer Träger einer der Grundeigenschaften der Materie angesehen. Mit ihrer stofflichen Zusammensetzung hat sich bis auf van Helmont Niemand beschäftigt. Dieser zeigte, dass ein Theil der Luft zur Verbrennung beitrage, der Rest aber diese zu unterhalten nicht im Stande sei. Mayow konstatirte (1674), dass der die Verbrennung unterhaltende Theil der Luft gleichzeitig für die Athmung nöthig und, selbst nicht saurer Natur, befähigt sei, mit gewissen Substanzen Säuren zu bilden oder wenigstens zur Säurebildung beizutragen, Eigenschaften, die dem bei der Verbrennung indifferenten Luftantheile abgehen. Priestley unterschied dephlogistisirte Luft (O) und phlogistisirte (N) als die Bestandtheile der Atmosphäre, und Lavoisier bezeichnete (1774) den einen Bestandtheil, „Oxygène", als den zur Verbrennung, Athmung und Verkalkung von Metallen beitragenden, den anderen, „Azot", als zum Brennen und Leben nicht tauglich. Lavoisier's Ergebnisse decken sich demnach im Wesentlichen mit Mayow's Beobachtungen. Zu denselben Ansichten wurde unabhängig von Lavoisier und Priestley Scheele durch seine 1774 und 1775 durchgeführten Versuche gedrängt. Spätere Forscher haben sich mit der genaueren Feststellung der physikalischen Eigenschaften der Luft unter den verschiedensten Bedingungen, mit ihrer Charakterisirung als ein blosses Gemenge hauptsächlich von N und O, der genauen Feststellung des Mengenverhältnisses dieser Hauptbestandtheile, so wie der Mengen der sie begleitenden Stoffe: H_2O, CO_2, NH_4NO_2, NH_4NO_3, O_3, H_2O_2, mineralischen und organischen Staubes, organisirter Beimengungen u. s. w., ferner mit der Beobachtung der Schwankungen der Zusammensetzung der Luft unter den natürlichen und den durch kulturelle Verhältnisse gegebenen Bedingungen beschäftigt.

Physikalische Eigenschaften. Sämmtliche physikalische Eigenschaften der von den genannten begleitenden Stoffen befreiten Luft sind die eines Gemenges von O und dem ca. 4fachen Vol. N; die der freien atmosphärischen Luft sind durch die Gegenwart von H_2O-Dampf, CO_2 u. s. w. in entsprechender Weise nach Maassgabe der Menge dieser Stoffe modifizirt. Nach Dumas und Boussingault wiegt 1 l reiner Luft bei 0° und 760 mm 1,2995 g, nach Biot und Arago 1,299075, nach Regnault 1,2932; für Berlin beträgt nach Lasch (Ch. C. 1852. 148) das Gewicht von 1 l Luft 1,2936348 g, nach Kohlrausch (P. A. **98**. 178), für Berlin 1,293606, für 51° Breite 60 m über dem Meere 1,293425 g. Auf H bezogen ist SG. der Luft = 14,438, auf H_2O von $4^0 = \frac{1}{773}$, auf Hg von 0^0 für Paris $= \frac{1}{10513,5}$. Der mittlere Druck am Meeresniveau beträgt für 45° Breite nach Poggendorf 762,01 mm, nach Berghaus 760,1, als Normaldruck wird allgemein 760 mm angenommen. Bei gleichmässiger Dichte würde die Höhe der Atmo-

sphäre 10513 . 0,76 = 7790 m betragen; in Wirklichkeit nimmt die Dichte der Luft in dem Maasse ab, wie die Höhe derselben wächst: auf die Hälfte in einer Höhe von 4367 m, auf 0,25 in 8734 m, auf 0,0625 in 17468 m Höhe u. s. w. Nimmt man als die höchste Begrenzung der Atmosphäre jene Entfernung von Erdoberfläche an, wo die Wirkung der Centrifugalkraft die der Schwerkraft überwiegt, so betrüge die Höhe der Atmosphäre über dem Aequator 2000 Meilen. Aus Beobachtung bezüglich Reflexion des Sonnenlichtes in der Dämmerung ergibt sich, dass die Luft in 10 Meilen Höhe noch eine merkliche Dichte besitzt; daselbst beträgt der Druck zwischen 0,3 und 0,06 mm Quecksilber. Bei 0^0 und 760 mm Druck, diese in allen Schichten gleichmässig gedacht, berechnet sich das Vol. der Luft zu 9,000000 Kubikmeilen und ihr Gewicht zu 5 Trillionen kgm (Fehling, Handw. **1.** 848). Nach Broch (P. A. [2] B. **5.** 553) ist das Gewicht von 1 l Luft bei t^0 und 1 m Druck unter Annahme eines CO_2-Gehaltes von 0,0004 und des in Frankreich offiziellen Ausdehnungskoeffizienten 0,00367 gegeben durch den Ausdruck 1,293052 : (1 + 0,00367)760.

Die Luft folgt ebensowenig wie irgend ein anderes physikalisches Gas vollständig dem Mariotte'schen Gesetze; bei niedrigen Drucken ist die Abweichung von demselben negativ, denn PV bei 0,5 mm Druck = 0,6, während dieses Produkt aus Druck und Vol. bei 150 mm = 1. (Mendelejeff und Kirpitschoff B. **1874.** 486, 1455). Bei hohen Drucken hingegen ist die Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze positiv; denn PV bei 2790 Atmosphäre = 3,84 (Natterer, J. **1851.** 9, **1854.** 87). PV zeigt in der Nähe von 80 Atm. ein Maximum = 1,0118 und nimmt dann mit steigendem Drucke ab; PV bei 705 Atm. = 0,660, Cailletet (C. r. **70.** 1131). Nach Amagat (C. r. **82.** 914) folgt die Luft zwischen 6,5 und 10,5 mm entgegen den Beobachtungen von Mendelejeff und Kirpitschoff streng dem Mariotte'schen Gesetze. Nach Hemilian Mendelejeff und Bogusky weicht sie oberhalb 1 Atm. negativ, zwischen 20 und 650 mm positiv vom Mariotte'schen Gesetze ab (B. **1876.** 1312). Nach späteren Versuchen von Amagat gilt das Mariotte-sche Gesetz noch für Luft von 0,001 Atm. (C. r. **95.** 281). Die Compressibilität der Luft nimmt mit steigendem Drucke ab und ist bei sehr hohen Drucken von derselben Grössenordnung wie die der Flüssigkeiten.

Druck in Atm.	750,	1000,	1500,	2000,	2500,	3000,
Vol. der Luft (bezogen auf das der Luft bei 1 Atm. u. derselben T.)	0,002200,	00,01974,	0,001709,	0,001566,	0,001496,	0,001401.

Die Werthe sind ohne Berücksichtigung der Gefässausdehnung ermittelt, Amagat (C. r. **107.** 522); zwischen 100 und 300^0 folgt die Luft bei 1 bis 8 Atm. und wahrscheinlich auch bei höheren Drucken dem Mariotte'schen Gesetze, Amagat (C. r. **93.** 306 vergl. auch C. r. **75.** 479).

Der Ausdehnungskoeffizient der Luft beträgt nach Amagat (C. r. **74.** 1299) im trockenen Zustande 0.00367, feucht 0,00368 bis 0,00369, nach Jolly (P. A. **1874** Jubelb. 82.) 0,0036677, nach Mendelejeff und Kajander C. r. **82.** 450) 0,0036843 und ist bei 3 bis 5 Atm. ebenso gross wie bei 1 Atm. (Cazin, A. ch. [4] **20.** 151). Das Wärmeleitungsvermögen (K) in g, cm u. sek. = 0,0000558 oder 3360 mal kleiner als bei Fe, unabhängig von der Dichte der Luft (Stefan A. W. II; **65.**

45). Nach Maxwell berechnet sich K 3500mal kleiner als bei Fe. K bei $0^0 = 0,0000513$, K bei $100^0 = 0,0000653$ (Winkelmann, J. **1873.** 78. **1877.** 98). $K_0 = 0,00004838$, $K_{100} = 0,00005734$, Graetz, P. A. [2] **14.** 232. Der T.-Koeffizient der Wärmeleitung (γ), berechnet aus $K_{100} = (1 + 100\gamma) K_0$, beträgt 0,00185 (Graetz), 0,001504 (Christiansen, P. A. [2] **14.** 534), 0,00208 (Winkelmann, P. A. [2] **19.** 649). Die Abkühlungsgeschwindigkeit der Luft ist unabhängig vom Drucke und 7,093 bis 7,826mal grösser als die des H (Janssen, P. A. [2] B. **1879.** 701). Verhältniss der spez. Wärme bei konst. Druck (C_p) und bei konst. Vol. (C_v) für trockene Luft = 1,41 (Jamin und Richard (C. r. **71.** 336, Methode vergl. Jamin, C. r. **70.** 657; ältere Angaben: Boltzmann, P. A. **140.** 254; Kohlrausch, J. **1869.** 88; Kurz, J. **1869.** 91; Witte, J. **1869.** 91.). $\frac{C_p}{C_v} = 1,4053$ (Röntgen, P. A. **148.** 580), = 1,407 bis 1,401 Cazin (J. **1870.** 56), = 1,397 corr. (Amagat, C. r. **77.** 1325). $\frac{C_p}{C_v}$ bei $0^0 = 1,40526$, bei 100^0 1,40289, daher die Aenderung durch T.-Variation von derselben Grössenordnung wie die Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze (Wüllner, P. A. [2] 4. 1321). $\frac{C_p}{C_v} = 1,4062$ (Müller, P. A. [2] **18.** 309), = 1,41 (Moon, Phil. Mag. [5] **18.** 372). Luft ist nach Tyndall (L. R. Soc. Proc. **30.** 10) vollkommen diatherman, während sie nach Buff, (J. **1876.** 79) 50 bis 60% der Wärmestrahlen einer auf 100^0 erh. Wärmequelle im trockenen und nur einige Prozente weniger im feuchten Zustande absorbirt (vergl. J. **1877.** 101). Sie absorbirt trocken 1,3% der Wärmestrahlen (Max Gregor, P. A. [2] B. **8.** 304).

Die Luft wurde von Cailletet durch Abkühlung mit flüss. N_2O bei -200^0 verflüssigt; sie hinterliess bei rascher Verdunstung einen Reif von festem N (?) (C. r. **86.** 97), ebenso Dewar (Phil. Mag. [5] 18. 210). Nach Wroblewski (M. **6.** 621) zeigt Luft bei -142 bis -143^0, auf 40 Atm. komprimirt, dann bis 38 Atm. entlastet eben einen sichtbaren Meniscus. Bei langsamem Fallen des Drucks und beim Sieden unter 760 mm Druck wird die flüss. Luft immer ärmer an N, indem sich gleichzeitig im letzteren Falle der Sied. stetig ändert. Noch auffallender wird dies beim Sieden im Vakuum. Der Sied. bei 160 mm $= -198^0$, steigt bei bis 90 mm fallendem Drucke auf $-196,4^0$, sinkt bei bis 35 mm fortgesetzter Druckverminderung noch etwas weiter, um bei 25mm nur 1^0 tiefer zu stehen als der des reinen O bei gleichem Drucke. Die Flüss. enthält dann nur noch wenig N. Bringt man den bei -142^0 erhaltenen Meniscus durch Zulassung von Luft aus dem Kompressionsapparat zum Verschwinden, was bei 40 Atm. stattfindet, und lässt von da ab den Druck bis 38,6 Atm. langsam sinken, so zeigt sich wieder ein Meniscus, aber an einer höheren Stelle. Gleich darauf erscheint tiefer unten der alte Meniscus. Die obere von der unteren scharf abgegrenzte Flüss. ist optisch dünner. Nach einigen Minuten steigen vom Trennungsniveau Bläschen auf, und die Flüss. wird homogen. Die untere Flüss. enthält 21,3, die obere 18,7% O. Unmittelbar vor Erscheinen des oberen Meniscus wird schwach gelb-orange Trübung bemerkbar, die im Momente des Erscheinens des Meniscus verschwindet. Kondensirte Luft siedet nach Olszewski (C.

r. **101.** 138) bei —220°, ist bei 4 mm Druck noch flüssig und durchsichtig (vergl. auch Olszewski, C. r. **99.** 184 und Wroblewski C. r. **98.** 982).

Die atmosphärische Luft ist ebenso wie ihre gasförmigen Beimengungen, das O_3 ausgenommen, farblos und im hohen Grade durchsichtig. Sie wird daher nur insoweit sichtbar, als durch die in ihr schwebenden festen und flüss. Partikelchen Licht reflektirt wird. Daher erscheint mit steigender Höhe des Beobachtungspunktes der Himmel immer dunkler (Saussure). Die blaue Himmelsfarbe, die von der Erdoberfläche aus gesehen wird, ist die Wirkung der in den niedrigeren Luftschichten immer vorhandenen, trübenden Licht reflektirenden Partikelchen und ist dem entsprechend polarisirtes Licht (Brewster). Näheres hierüber bei Soret (C. r. **19.** 810) und Lallemand (C. r. **75.** 707). Der in der Luft stets vorhandene Wasserdampf beeinträchtigt ihre Durchsichtigkeit. Der Durchsichtigkeitskoeffizient vollkommen staubfreier, trockener Luft beträgt nach Wild (P. A. **134.** 568) 0,99718, der von staubfreier mit Wasserdampf ges. 0,99388, der von trockener staubhaltiger Zimmerluft 0,9952. Beim Durchgange durch die tiefern Schichten der Atmosphäre erleiden namentlich die brechbarsten Strahlen eine starke Schwächung und bei grossem Wassergehalte der durchstrahlten Schicht auch die ultrarothen. Bezüglich des Absorptionsspectrums der Luft siehe Egoroff (C. r. **93.** 788, **95.** 447), Becquerel (C. r. **96.** 1215), Janssen (C. r. 101. 649), Bandenspectrum: Wüllner (P. A. **147.** 321) des durch Geissler'sche Röhren erzeugten: Goldstein (A. W. II. **84.** 693). Flüss. Luft zeigt bloss das Absorptionsspectrum des O, Olszewski (M. **8.** 73). Vogel (P. A. **143.** 653) beschreibt das Blitzspectrum.

Die Brechungskoeffizienten bei 0° und 760 mm für die Fraunhofer'schen Linien A, D, F, H betragen in derselben Folge: 1,00029286, 1,00029470, 1,00029685, 1,00030026, Ketteler (P. A. **124.** 390), das Brechungsverhältniss für 0°, N_0, = 1,002945 (Biot und Arago) und $N_t = N_0 - 0{,}000000905\,t + 0{,}00000000235\,t^2$, v. Lang (A. W. II. **60.** 451). Vergl. Montigny (J. **1868.** 122). Die Konstante B der Dispersionsformel von Cauchy $n = A + \frac{B}{\lambda} + \frac{C}{\lambda^2}$ beträgt für Luft nach Mascart (C. r. **78.** 679) 0,0058.

Die Dielektrizitätskonstante beträgt $1{,}00075^2$, Ayrton und Perry, (J. **1878.** 147) $1{,}000259^2$, Boltzmann (A. W. II. **69.** 795), $1{,}000293^2$, Klemencic (A. W. **91.** 712). Die elektromagnetische Ablenkung der Polarisatiensebene des Lichtes beträgt, auf die des CS_2 bezogen, bei 0° und 760 mm 0,000159, Becquerel (C. r. **90.** 1407) bei 20° und 760 mm 0,000127, Kundt und Röntgen A. Phys. [2] **10.** 257). Die Luft ist vermöge ihres Gehaltes an O magnetisch.

1 l Wasser löst nach Petterson und Sondén (B. **22.** 1439)

bei t°	0°	+ 6	6,32	9,18	13,70	14,10
N	19,53	16,34	16,60	15,58	14,16	14,16
O	10,01	8,25	8,39	7,90	7,14	7,05
O in % des N + O = $\frac{100 . O}{N + O}$	33,88	33,60	33,55	33,60	33,51	33,24

Diese Werthe stimmen nicht mit den von Bunsen angegebenen, welcher für 0° fand: 16,1 N, 8,6 O und 34,91% O des N + O. Sie stimmen hingegen gut mit den Beobachtungen von L. W. Winkler (B. **1888.** 2843 und **1889.** 1764). Sie zeigen deutlich, dass N und O aus der Luft nicht in dem Verhältniss gelöst werden, in welchem sie

in ihr enthalten sind, sondern gemäss dem Henry-Dalton'schen Gesetze für Absorption von Gasmischungen entsprechend der Löslichkeit und dem Partialdrucke jedes der beiden Gase für sich, ein Beweis, dass die Luft keine Verbindung, sondern ein Gemenge von N und O ist. Humboldt und Gay-Lussac fanden in der vom dest. H_2O absorbirten Luft 32,8 Vol.-% O (J. phys. **60.** 129), daneben 2—4 Vol.-% CO_2, Rest ist N. Vergl. Bischof (Schw. **37.** 266); Lampadius (J. pr. **10.** 78); Boussingault (A. ch. [2] **76.** 354); Schlagintweit (P. A. **80.** 177). Feste Körper vermögen Luft durch Oberflächenwirkung festzuhalten, zu adsorbiren. So lösen sich von 1 qmm Glasoberfläche beim Erwärmen auf 180° 0,00035 cmm Luft ab, Chappuis (P. A. [2] **8.** 1, 671). Die von 1 ccm Buchsbaumkohle bei p mm Hg-Druck verdichtete Menge Luft (V) beträgt nach Kayser (P. A. [2] **12.** 226):

bei 0° $v = 9{,}262 - 2{,}02 \log p$
„ 18° $v = 4{,}260 - 0{,}478 \log p$
„ 22° $v = 5{,}284 - 0{,}449 \log p$
„ 44° $v = 1{,}940 - 0{,}580 \log p$

Bei konstantem p ist $v = A + Bt$. Für höhere T. gilt diese lineare Gleichung nicht mehr. Vergl. Joulin (J. **1880.** 66). Nach Chappuis (P. A. [2] **14.** 21) absorbiren 2,58 g Holzkohle bei einem Anfangsdrucke von 0 und einem Enddrucke von 704,71 mm 19,19 ccm Luft unter Entwickelung von + 2,08 cal. Demnach entspricht 1 ccm absorbirter Luft 0,1038 cal.

Zusammensetzung der Luft. Die Luft enthält als Hauptbestandtheile und nur mit einander gemengt N und O, daneben als konstant auftretende Beimengungen, nach fallenden Quantitäten geordnet, H_2O, CO_2, Ammoniumkarbonat, NH_4NO_2, NH_4NO_3, Schwefelammonium und O_3 (oder dampfförmiges H_2O_2), ferner in Form höchst feinen Staubes: NaCl, $CaSO_4$ und andere Calciumsalze, Phosphate, Fe_2O_3 u. s. w., organische Substanzen und organisirte, lebensfähige Keime der verschiedensten Art. Infolge lokaler Ursachen können CO, Kohlenwasserstoffe und andere flüchtige organische Stoffe, SO_2, H_2SO_4, HCl in die atmosphärische Luft gelangen, deren Menge nur in der Nähe des Ursprungsortes (Heizanlagen, Fabriken u. dergl.) und in geschlossenen Räumen merklich gross, nach stattgehabter Diffusion in die freie Atmosphäre unserer Wahrnehmung sich fast vollkommen entzieht. Vereinzelt finden sich Angaben über das Vorkommen von J bei: Chatin (C. r. **32.** 609; **38.** 83, **39.** 1083; A. **80.** 229; J. pr. **61.** 361; J. **1854.** 309) und van Ankum (J. pr. **63.** 257), denen von Luca, J. **1854.** 309), Lohmeyer (Pharm. Centr. **1853.** 441) und Mène (C. r. **49.** 250) entschieden widersprochen wird. Alle diese Substanzen gehen ins Meteorwasser über. (Siehe bei H_2O.)

Sauerstoff- und Stickstoffgehalt der Luft. O und N sind trotz ihres fast konstanten Gewichtsverhältnisses in reiner Luft nicht verbunden etwa nach der Formel N_4O, wie Thomson und Prout geglaubt haben, sondern nur gemengt in der Atmosphäre enthalten, Beweis dessen die Möglichkeit dieselben durch rein mechanische Mittel wie Absorption (siehe S. 381), Diffusion durch Kautschukmembranen (Graham, A. Suppl. 5. 13) und durch Ag bei der T. des siedenden Cd (Troost C. r. **98.**

1427) zu trennen. Damit im Einklange stehen die oben citirten Beobachtungen über verflüssigte Luft und die Thatsache, dass sich der Luftsauerstoff chemisch wie der mit einem indifferenten Gase verd. freie O verhält. Die Konstanz des Mengenverhältnisses von O und N wird trotz des Sauerstoffverbrauches durch lebende Thiere, fermentative Prozesse und Oxydationsvorgänge, durch den Assimilationsprozess der Pflanzen, der mit Abscheidung von O einhergeht, sowie durch die Diffusion und Luftströmungen, die lokale Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der Atmosphäre continuirlich ausgleichen, herbeigeführt. Wenn die Ergebnisse der ältern Luftanalysen von Fontana, Lavoisier, Priestley, Scheele, Achard, Davy, Gay-Lussac, Humboldt, Lassaigne, Saussure, Dupasquier, De Marty, Volta, Döbereiner, Liebig u. A. zu nicht übereinstimmenden Sauerstoffzahlen führten, so ist dies theils auf die damals noch nicht genügend entwickelten analytischen Methoden, theils darauf zurückzuführen, dass Luft von wechselndem, nicht berücksichtigtem H_2O- und CO_2-Gehalte untersucht wurde. In dem Maasse als diese störenden Umstände beseitigt wurden, trat die sehr annähernde Konstanz des Gehaltes an O immer deutlicher hervor, wie dies die neueren Luftanalysen von Bunsen, Regnault, Regnault und Reiset, Lewy, Dumas und Boussingault, Brunner, Stas, Marignac, Doyere, Jolly und namentlich die neuesten Sauerstoffbestimmungen von Kreusler, Hempel und Morley darthun.

Aeltere Bestimmungen ergeben in 100 Vol. Luft: nach Scheele, vermittelst Schwefelkalium, später eines Gemenges von Fe, S u. H_2O bestimmt, 25 bis 33 Vol. O, nach Lavoisier durch Erhitzen von Hg in einem gemessenen Vol. Luft. 20 bis 25, nach Dalton 19·8 bis 21,1, nach Gay-Lussac und Humboldt (Gilb. **20.** 38) vermittelst Cu und H_2SO_4 oder HCl in Pariser Luft 20,9 bis 21,1, nach Davy (Gilb. **19.** 394) vermittelst NO-$FeSO_4$-Lösg. 20,8 bis 21,1 Vol. O. In Luftproben aus höheren Regionen fanden: Configliachi in Luft von Schweizer Bergen, 6000 bis 8000 Pariser Fuss hoch, im Mittel 21 Vol.-% (Schw. **1.** 144), Gay-Lussac, in einer vermittelst Luftballons aus 21430 Fuss Höhe entnommenen Probe 21,5 Vol.-% (Gilb. **19.** 412; **20.** 33, **26.** 101, J. de phys. **16.** 373; A. v. Humboldt, Voyage **1.** 311), Humboldt in der Luft vom Anisana, 16640 Fuss hoch, 20,7 bis 20,8 Vol.-% O. Bessere Uebereinstimmung zeigten schon die O-Bestimmungen von Saussure, welcher als eudiometrische Substanz Bleidrehspähne und H_2O verwendete. Er fand in 14 Analysen der Luft des Genfer Sees und eines Ortes in der Nähe von Genf als Minimum 20,98, als Maximum 21,15 Vol.-% O (P. A. **38.** 171). Bunsen (Gasometr. Methoden, Braunschweig 1857, S. 77) erhielt durch Verpuffung mit H an zehn verschiedenen Tagen im Mittel aus je zwei höchstens um 0,03% differirenden Versuchen 20,85 bis 20,96 Vol.-% O., Regnault in der Luft von Paris (C. r. **26.** 11, 156, 233; **34.** 863, A. ch. [3] **36.** 385, A. **68**, 221; **84.** 207; J. **1847.** 390; **1852.** 354) im Dezember 1847 20,96 bis 21,0, im Jänner 1848 in 38 Versuchen 20,90 bis 20,97, in Versailles 20,90 bis 20,97 Vol.-% O nach wesentlich derselben Methode. 100 weitere Versuche ergaben ihm in Pariser Luft 20,91 bis 20,99 Vol.-% O. In ausserhalb Paris gesammelten und in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrten Luftproben fand er: in 9 Proben von Lyon und Montpellier 20,92 bis 20,96, in 30 Proben von Berlin 20,91 bis 21,0, in 10 Proben von Madrid 20,92 bis 20,98, in 23 Proben

von Genf, Mont Salève und Mont Buet 20,91 bis 20,99, in 15 Proben aus der Rhede von Toulon, vom Mittelmeere und vom Hafen von Algier 20,91 bis 20,98, in 5 Proben, auf der Fahrt nach Veracruz gesammelt, 20,92 bis 20,96, in einer Probe von Gallalamba in Ecuador 20,92 bis 20,96, in 2 Proben vom Gipfel des Pichincha 20,95 bis 20,99, in 8 Proben, während der Jahre 1848, 1849, 1850 an verschiedenen Punkten der Südsee gesammelt, 20,90 bis 20,97, in 17 Proben, 1848 und 1849 von James Ross in den Polarmeeren gesammelt 20,85 bis 20,94 Vol.-% O. Den niedrigsten O-Gehalt fand er in einer Luftprobe, über dem Ganges, bei Calcutta gesammelt, in der Nähe eines ausgedehnten Fäulnissheerdes mit 20,39; eine Probe ans dem Meerbusen von Bengalen ergab 20,46; Lewy (C. r. **31.** 725; **33.** 345, A. ch. [3] **34.** 5, J. pr. **54.** 249, A. **78.** 123, **80.** 227) fand in Luft von Paris 21,0, von Havre 20.89, über dem Atlantischen Ozean 20,96 bis 21,05, von verschiedenen Orten Neu-Granadas 20,98 bis 21,04, von Bogota 2645 m hoch 20,99 bis 21,03, Green in einer während einer Luftfahrt aus 11000 Fuss Höhe entnommenen Probe 21, Frankland in Luft von Chamounix, 3000 Fuss hoch, 20,90, vom Gipfel des Montblanc, 15732 Fuss hoch, 20,97 Vol.-% O. Nach Lewy enthielt die Luft über dem Atlantischen Ozean bei Tage mehr O, 21,05 Vol.%, als bei Nacht, 20,96 Vol.-%. Er erklärt dies durch Austreibung der im H_2O gelösten sauerstoffreicheren Luft durch die Sonnenwärme. Die Analysen von Doyère ergaben Schwankungen von 1 bis 6,7 Vol.-% O, dürften aber nach Regnault als nicht korrekt anzusehen sein; (C. r. **25.** 928; **26.** 193, vergl. Regnault, C. r. **26.** 233).

Alle bisher angeführten O-Werthe waren auf volumetrischem Wege erhalten worden. Ausser den bereits erwähnten Methoden dienten zu diesen Bestimmungen folgende Verfahrungsarten: Absorption des O durch P (Berthollet) bei gew. T., durch verbrennenden P (Achard), durch Cu und NH_3 (Lassaigne), durch $FeSO_4$ und KOH (Dupasquier), durch alkalische Pyrogallollösung (Liebig), durch frisch reduzirtes Cu und NH_3 (Schönbein), ebenso jedoch unter Zusatz von NH_4Cl (Schlösing), durch Verpuffung mit H (Volta, Bunsen, Regnault, Doyère, Frankland) durch Einwirkung von H bei Gegenwart eines Gemenges von Pt-Schwamm und Thon (Döbereiner). Von alledem hat sich zur volumetrischen Bestimmung des O in Luft nur H, P und Pyrogallol erhalten. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des O wird die gereinigte Luft über eine nichtflüchtige leicht oxydable Substanz je nach ihrer Natur bei mehr oder weniger hoher T. geleitet. Die Gewichtszunahme derselben ergibt den O-Gehalt, das Vol. oder Gewicht des O-freien Gasrestes den N-Gehalt der Luft. Als absorbirende Substanz verwendete Brunner gewöhnlichen P (P. A. **31.** 1 und **27.** 1), später ein durch H reduzirtes Gemenge von zusammen als Hydroxyd gefälltem Fe_2O_3 und Al_2O_3 (P. A. Ergänzb. **2.** 509). Dumas und Boussingault (C. r. **12.** 1005, J. pr. **24.** 65) saugen vermittelst eines gewogenen luftleeren Ballons mit KOH und H_2SO_4 gereinigte Luft durch ein mit Cu-Pulver gefülltes, luftleer gewogenes und während des Versuches glühendes Verbrennungsrohr, erfahren durch Zurückwägen des Ballons sowie des mit N und theilweise oxydirtem Cu gefüllten Rohres, endlich durch Wägung des letzteren, nachdem es wieder evacuirt worden ist, das Gewicht des O(= Gewicht des evacuirten Rohres nach minus dem desselben luftleeren Rohres vor dem Versuche) und das Gewicht

des N(= Gewichtszunahme der Ballons plus der Gewichtsdifferenz des mit N gefüllten und des evakuirten Rohres nach dem Versuche). Deville und Grandeau verwenden (C. r. **48.** 1103) als eudiometrische Substanz glühendes MnO. Die gravimetrischen O-Bestimmungsmethoden setzen, um genau zu sein, die Aufarbeitung eines grösseren Luftquantums, mindestens 10 l, voraus und sind wegen der Wägung umfangreicherer Apparatentheile, leicht eintretender unbeabsichtigter Gewichtsänderungen der zum Glühen gebrachten Röhren u. s. w. in ihrer Ausführung verhältnissmässig diffcil. Die Genauigkeit dieser Methoden ist dem entsprechend etwas geringer als beim volumetrischen Verfahren. Brunners Luftanalysen weichen bis 0,2 % O und um ungefähr ebensoviel die von Dumas und Boussingault untereinander ab. Nachfolgend einige gewichtsanalytisch gefundene Werthe: Brunner fand in Berner Luft 22,95 Gewichtsthle. O in 100 Gewichtsthln. Luft, Verver nach demselben Verfahren in Gröningen 23,0 Gew.-% O. Pariser Luft enthielt nach Dumas und Boussingault 22,92 bis 23,09, bei bedecktem Himmel 22,89 Gew.-%, Luft vom Faulhorn nach Bravais und Martin (A. ch. [3] 3. 291), Verfahren von Dumas und Boussingault 22,97, Genfer Luft nach demselben Verfahren (Marignac, C. r. **14.** 379) 22,87 bis 23,01, Brüsseler Luft 23,01 bis 23,14 (Stas nach Dumas und Boussingault, C. r. **14.** 570), Luft von Kopenhagen und Helsingör 22,96 bis 23,09 Gew.-% (Lewy, C. r. **17.** 235, J. pr. **30.** 207). Deville und Grandeau fanden im Mittel 23,09 % O. Aus dem Durchschnittswerthe der vorhin aufgezählten volumetrischen O-Bestimmungen ergibt sich, auf Gewicht umgerechnet, 23,16 % O.

Nach den angeführten Bestimmungen könnte es scheinen, als ob der O-Gehalt der Atmosphäre in der gemässigten Zone infolge örtlich wirkender Ursachen Schwankungen von etwa 0,1% unterliege, in den Tropen jedoch um 0,7 bis 0,6 Volumprozente niedriger sei als in der gemässigten Zone. Die Luft über dem Meere enthält am Tage mehr O als während der Nacht, was mit grösserer Entfernung von der Küste deutlicher hervortritt, Lewy (l. c.). Nach Frankland fällt der O-Gehalt mit steigendem CO_2-Gehalt. Grössere Schwankungen hat Jolly (P. A. [2] **6.** 520) vermittelst seines Cu-Eudiometers beobachtet, welches den O-Gehalt durch die Druckänderungen anzeigt, die ein eingeschlossenes Luftvolum durch Einwirkung einer galvanisch glühenden Cu-Spirale erfährt. Er fand in München im Juni, Juli, Oktober und November 1877 20,53 bis 21,01 Vol.-% O und in den beiden vorhergehenden Jahren gravimetrisch 20,96 bis 20,47 Vol.-% (P. A. [2] **6.** 520). Der Polarstrom erhöhte, der Aequatorialstrom verminderte die O-Menge. Kreusler wies (B. **1887.** 991) ihm jedoch unrichtige Handhabung der Methode nach und fand bei richtig ausgeführten Bestimmungen in Poppelsdorf an 45 Tagen bei sehr wechselndem Wetter im Maximum 20,939, im Minimum 20,901 Vol.-% O. Dieselben Werthe erhielt Hempel in Dresden (B. **1885.** 267, 1800; **1887.** 1864) vermittelt Pyrogallolkalium und Morley in Cleveland bei Anwendung von H. Nach diesen drei Methoden ausgeführte Luftanalysen ergaben für Tromsö 20,92, Dresden 20,90, Para 20,83 Vol.-% O. Somit erscheint die Polarluft O-reicher als die in der Aequatorialgegend. Kreuslers oben citirte Analysen stehen im Widerspruche mit Morley's (Ch. N. **40.** 184, 189 und **45.** 283) Behauptung, dass bei abwärts gerichteten Luft-

strömungen der O-Gehalt sinke. Vergl. Vogler (Ch. C. **1882**. 556). Leduc (C. r. **111**. 262) berechnet nach $x = \frac{100\,(1 - d')}{d - d'}$, worin d und d' die Dichten des O und N bezogen auf Luft, den O-Gehalt der Luft (x) zu 21,324 Vol.-% = 23,58 Gew.-%, wenn man für d und d' die Regnault-schen Werthe 1,10563 und 0,97137 annimmt. Die von Crafts korrigirten d und d' (siehe Seite 382) führen zu demselben O-Gehalte. Da Dumas und Boussingault im Mittel 23,0 Gew.-% fanden, ergibt sich eine erhebliche Differenz zwischen Rechnung und Versuch, die Leduc durch einen Fehler in Regnault's Bestimmung der Dichte des N erklärt. Bei Anwendung der von ihm neuerdings ermittelten N-Dichte 0,9722 gelangt man zu 23,0 als dem O-Gehalte der Luft. Bezüglich des O-Gehaltes der Luft siehe auch Ebermayer (Ch. C. **1886**. 770), Muntz und Aubin (C. r. 102. 421), J. Fischer (D. **234**. 36), Leeds (Monit. scientif. [3] **9**. 103), Macagno (J. **1886**. 1150). Wanklyn und Cooper (Ch. N. **62**. 155).

Ozongehalt. Siehe bei Ozon. Vergl. ausserdem M. Davy (C. r. **82**. 900), Fautrat (C. r. **83**. 752), Lévy (C. r. **85**. 1270), P. Thénard (C. r. **82**. 157), Neumann (P. A. **102**. 614), Berigny (C. r. **60**. 903), Böckel (A. ch. [3] **6**. 235), Houzeau (C. r. **60**. 788; **62**. 426), Ebermayer (l. c.). Thénard bezweifelt die Gegenwart des O_3 in der Atm.; Fautrat findet seine Menge in Waldluft verringert, Ebermayer gleich hoch wie in freier Luft, Davy bestimmt den O_3-Gehalt zu 0,76 bis 1,13 mg in 100 cbm jodometrisch vermittelst arseniksauren Kaliums. Nach Houzeau, Berigny und Böckel ist die Luft im Mai und Juni am ozomärmsten und enthält nach Böckel von Juli bis September Abends mehr als Morgens, in den übrigen Monaten umgekehrt. Gewitter und Stürme bewirken auf weite Entfernungen hin Ansteigen des O_3-Gehaltes.

Wassergehalt. Die Menge des Wasserdampfes in der Luft ist von der T. abhängig, erreicht aber nur selten den Punkt vollkommener Sättigung für die herrschende T. Der Quotient aus der in der Luft wirklich enthaltenen Wassermenge und jener, die sie nach ihrer T. im Maximum enthalten kann, gibt den relativen Feuchtigkeitsgrad derselben an. Zu seiner Bestimmung bedient man sich des Hygrometers. Das ursprünglich von Le Roy angegebene, von Daniell und später von Regnault ihren Hygrometern zu Grunde gelegte Prinzip besteht in der Ermittelung jener T., welche die glänzende metallische Oberfläche eines von Innen aus allmählich abgekühlten Gefässes in dem Momente zeigt, wo sie sich mit dem ersten Hauch von aus der zu untersuchenden Luft flüssig niedergeschlagenem H_2O bedeckt. Dies ist der Thaupunkt. Die Luft ist für den Thaupunkt mit Wasserdampf gesättigt. Das Verhältniss der Tensionen des Wasserdampfes beim Thaupunkte (e) und bei der herrschenden Luft-T. (t) gibt direkt die relative Feuchtigkeit der Luft an. Aus e und t berechnet sich das Gewicht des Wasserdampfes in Grammen, also die absolute Feuchtigkeit nach $g = \frac{1{,}058\ e}{1 + 0{,}00367\,t}$. Das Hygrometer von Regnault (P. A. Ergbd. **2**. 119) besteht aus einem fingerhutförmigen Gefässe aus dünnem, blank polirten Silberblech, 45 mm hoch,

20 mm weit, in welches ein ⊢-Rohr eingepasst ist; durch dieses geht, oben mit Kork abgedichtet, ein enges Glasrohr bis nahe auf den Boden des Silbergefässes und daneben ein Thermometer, dessen Reservoir sich in der Mitte des Napfes befindet. Dieser wird mit Ae. oder Alk. gefüllt, die, unter der Wirkung eines durch das enge Glasrohr geblasenen Luftstromes verdampfend, als Abkühlungsmittel für das Silbernäpfchen dienen. Der Seitenansatz des ⊢-Rohres wird mit einer längeren Röhre verbunden, die den Dampf ableitet. Die T., welche an dem Thermometer in dem Momente, wo sich das Silber bethaut, vermittelst eines Fernrohres abgelesen wird, ist der Thaupunkt. Diese Art von Hygrometern können je nach der Beschaffenheit des Aufstellungsortes und je nach dem Bewegungszustande der Luft bis 16% falsche Werthe liefern. Das Thermohygrometer oder Psychrometer von August (P. A. **5.** 80) besteht aus zwei gleichgehenden in 0,2° getheilten Thermometern, von deren Gefässen eines mit Mousselin umhüllt ist, dessen Ende in H_2O taucht. Dieses Thermometer zeigt infolge der Verdunstung des vom Gewebe aufgesaugten H_2O eine konstant niedrigere T. (t') als das trockene Thermometer, dessen Stand = t ist. $t - t'$ ist vom Feuchtigkeitsgehalte der Luft abhängig. Sei b der auf 0° reduzirte Barometerstand und f' die der Verdunstungskälte t' entsprechende Tension des gesättigten Wasserdampfes, x die Spannkraft des in der Luft enthaltenen Wasserdampfes, so ist nach August $x = f' - 0{,}00077832\,(t - t')\,b$ oder theoretisch richtiger $x = \frac{0{,}492\,(t - t')\,b}{610 - t}$. Meist bedient man sich beim Gebrauche dieser Methode eigener Psychrometertafeln (Jelinek, Psychrometertafeln, Wien 1876). Von Regnault (P. A. **65.** 322) wurde Saussure's Haarhygrometer besonders empfohlen, welches diese Uebelstände nicht zeigt. Es besteht aus einem 25 cm langen durch Kochen in sehr verd. Lauge entfetteten Menschenhaare, dessen eines Ende fixirt ist; das Haar ist um eine sehr leicht bewegliche Rolle von 5 mm Durchmesser geschlungen und wird durch ein an seinem anderen Ende aufgehängtes Gewicht von höchstens 0,5 g gespannt gehalten. Das Haar verlängert und verkürzt sich, je nachdem die Luft mehr oder weniger feucht ist, und setzt dadurch die Rolle und einen fest mit ihr verbundenen Zeiger, der auf einer Skala spielt, in Bewegung. Anfangs- und Endpunkt der Skala werden durch Einwirkung von durch H_2SO_4 getrockneter und von mit Wasserdampf gesättigter Luft auf das Instrument festgestellt und die Strecke zwischen diesen Punkten in 100 Thle. getheilt. Der Werth eines jeden Theilstriches ist für jedes Instrument und für jedes neu zu verwendende Haar empirisch auszumitteln. Die beschriebenen Hygrometer, besonders das Psychrometer, dienen hauptsächlich meteorologischen Zwecken, wo es sich um rasch auszuführende, unter einander vergleichbare Bestimmungen handelt.

Behufs exakter Bestimmung des absoluten H_2O-Gehaltes der Luft lässt man nach Brunner (P. A. **20.** 274) ein gemessenes Vol. Luft von bekanntem Drucke und bekannter T. durch mit H_2SO_4-Bimsstein beschickte Absorptionsröhren streichen, deren Gewichtszunahme den H_2O-Gehalt angibt. Hat man sich zum Ansaugen der Luft eines mit H_2O gefüllten Aspirators bedient, so gibt die aus demselben ausgeflossene H_2O-Menge nicht direkt das Vol. der ursprünglichen Luft an, da diese eben durch den Aspirator wasserreicher geworden ist und somit

ihr Vol. vermehrt hat. Das Vol. ist aber leicht nach der bekannten Formel $V_0 = \frac{(B - f)\ v}{760\ (1 + \alpha t)}$ zu berechnen, worin v das Vol. des ausgeflossenen H_2O, f die Tension des H_2O bei der T. der Luft t, B den auf 0° reduzirten Barometerstand, α den Ausdehnungskoeffizienten der Gase bedeutet. $CaCl_2$ ist nach Pettenkofer (A. Suppl. **2.** 29) als Trockenmittel für Luft und andere Gase nicht genügend, wohl aber konz. H_2SO_4. Nach Dibbits (Fr. **15.** 145) enthält je 1 l Luft, mit $CaCl_2$ getrocknet, bei 0° noch 0,3, bei 15° 1,0, bei 30° 3,3 mg H_2O, während H_2SO_4 mit nicht mehr als 0,5 Mol. H_2O bei 25° in 1 l Luft nur 0,0002 g, bei 50° 0,01 g H_2O zurücklässt und P_2O_5 die Feuchtigkeit noch vollständiger entzieht. Nach Morley (Fr. **1885.** 533; Sill. [3] **30.** 140) enthält mit H_2SO_4 getrocknete, vorher feucht gewesene Luft in 1 l noch 0,0022 bis 0,0020 mg H_2O. Vergl. Voit und Fodor (Z. f. Biol. **11.** 161) und Voit (Fr. **15.** 432). Daraus würde folgen, dass für H_2O-Bestimmungen in Luft nur P_2O_5 angewendet werden sollte. Für eine Bestimmung sind 10 bis 24 l Luft zu verarbeiten. Bezüglich Hygrometrie siehe auch Magnus (P. A. **61.** 225), Schwackhöfer (A. W. II. **76.** 927), Deneke (Pol. Notizbl. **42.** 173), Haldane und Pembrey (Ch. N. **59.** 256), van Hasselt (Fr. **1880.** 67), Edelmann (Fr. **1880.** 69), Matern (D. **236.** 67). V. Kämtz leitet aus stündlichen Beobachtungen folgende Mittelwerthe für die absolute (A, Druck in Pariser Linien) und für die relative Feuchtigkeit (R) der Luft in unseren Gegenden ab:

Monat	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
A.	1,85	2,02	2,29	2,70	3,52	4,53	5,11	4,74	4,20	3,49	2,52	2,44
R.	85,8	81,0	77,3	71,3	69,2	71,0	68,5	66,1	72,8	78,9	85,6	86,8

Demnach ist die absolute Feuchtigkeit in den wärmeren Monaten, die relative in den kälteren grösser. Damit steht im Einklange, dass der absolute H_2O-Gehalt in den Tropen den in der gemässigten Zone weit übersteigt. Er erreicht dort bis 12 Pariser Linien.

Kohlensäuregehalt. Blochmann (A. **237.** 39) gibt in der Einleitung seiner Abhandlung „Ueber den Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft“ eine vollständige Geschichte dieses wichtigen Gegenstandes, der wir hier im wesentlichen folgen. Die Methoden der Bestimmung sind zu unterscheiden in A. solche, bei denen ein begrenztes, B. solche, bei denen ein variables Luftvolumen in Anwendung kommt. Die ersteren ermöglichen die Bestimmung der CO_2-Menge im Momente der Probeentnahme, die letzteren die des Durchschnittsgehaltes an CO_2 während der Dauer des Aspirirens der Luftprobe. Die Bestimmungen beruhen immer auf der Absorption der CO_2 durch Alkali- und Erdalkalihydroxyde und Ermittelung der aufgenommenen CO_2 entweder aus der Gewichtszunahme der Absorptionsgefässe, oder der Volumverminderung der Luft, oder dem Gewichte des gefällten Erdalkalikarbonats, oder der maassanalytisch bestimmten Menge der durch die CO_2 neutralisirten Base, oder endlich aus dem Vol. der aus dem Absorptionsmittel wieder freigemachten Kohlensäure. A. a) Die von A. Humboldt (Versuche über die chemische Zerlegung des Luftkreises, Braunschweig 1799) zuerst in Anwendung gebrachte Beobachtung der Volum- (oder Druck-) Verminderung, die ein begrenztes Luftvolumen infolge Absorption der in ihr enthaltenen CO_2

durch KOH erfährt, ist selbst bei dem hohen Grade der Vervollkommnung, den die gasometrischen Methoden durch Bunsen und Regnault erlangten, für die Bestimmung der Luftkohlensäure nicht genügend genau, worauf schon 1861 (Z. f. Chem. u. Phys. **4.** 26) und später von Thorpe (A. **145.** 103) hingewiesen wurde. Regnault gibt den Fehler seiner manometrischen Methode auf 0,0002 an, während man jetzt annimmt, dass der CO_2-Gehalt der freien Atmosphäre 0,0003 beträgt. Daher sind die von Lewy (J. pr. **30.** 207; A. ch. [3] **34.** 1), Frankland (Soc. **13.** 222), de Luna (Extudios quimicos sobra el aire atmosph. de Madrid, Madrid 1860) und Macagno (Ch. C. [3] **11.** 225) aus den vermittelst der eudiometrischen Methode ausgeführten Bestimmungen der atmosphärischen CO_2 gezogenen Schlüsse als nicht genügend erwiesen zu betrachten. Hierher gehören die Behauptungen von Lewy, dass die Luft über dem Meere CO_2-reicher sei als über dem Festlande, von Frankland, dass mit steigender Höhe infolge des abnehmenden Einflusses der Vegetation der CO_2-Gehalt zunehme. — A. b) Gewichtsanalytische Bestimmmung bei begrenztem Luftvolumen. Saussure (Gilb., neue F. **24.** 217, P. A. **14.** 390, **19.** 395). In einen evakuirten Ballon von 35 bis 40 l wurde die zu prüfende Luft eingelassen, dazu 100 ccm Barytwasser gebracht, eine Stunde lang und zwar 69 bis 80mal in der Minute umgeschwenkt, das gebildete $BaCO_3$ als $BaSO_4$ gewogen. Das Verfahren war nicht nur umständlich, sondern bedingte auch einen positiven Fehler von ca. 0,33 der zu bestimmenden CO_2, da der Zutritt von CO_2-haltiger Luft während des Filtrirens nicht zu vermeiden und Bildung von CO_2 aus der organischen Substanz des Kittes am Ballonverschluss wenigstens nicht ausgeschlossen war. Thatsächlich ergaben Saussure's erste Bestimmungen in dem Masse wie bei fortgesetzter Uebung seine Geschicklichkeit zunahm, immer weniger CO_2: 1809 bis 1815 6, 1816 bis 1828 4,9, 1827 bis 1830 4,1 Vol. CO_2 in 10000 Vol. Luft und selbst die letzten um 0,33 mehr als verlässliche Bestimmungen der neuesten Zeit. Der niedrigste 1830 von ihm in zwei Versuchen erhaltene Wert war 3,7 Vol. in 10000 Vol. Luft. — A. c) Maassanalytische Bestimmung. Das Verfahren ist auf Dalton zurückzuführen (Mem. of the Lit. und Phil. soc. of Manchester **1.** sec. Ser. 1802), der zu 6 bis 7 l in einer Flasche enthaltener Probeluft Kalkwasser bis eben zur vollständigen Bindung der CO_2 unter fortwährendem Umschwenken einfliessen liess und aus der verbrauchten Menge desselben und seinem bekannten Wirkungswerthe auf die CO_2-Menge schloss. Hadefield (1828 bis 30 Mem. of Lit. und Phil. Soc. of Manchester 6) und Watson (1832 bis 1834 J. pr. **6.** 75) wandten einen Ueberschuss von Kalkwasser an, den sie nach Filtr. des $CaCO_3$ mit H_2SO_4 titrirten, von welcher 1 ccm = 0,8 mg CO_2. Daraus entwickelte sich die Pettenkofer'sche Methode (Abh. d. naturw.-techn. Kommission bei der Kgl. Bayer. Akad. d. W. **2.** [1858] 1. und A. Suppl. **2.** 26). Pettenkofer bringt in die mit der zu untersuchenden Luft gefüllte kubizirte, ca. 6 l fassende Flasche eine gemessene und überschüssige Menge frisch titrirten Barytwassers, das etwas $BaCl_2$ enthält, verschliesst sofort mit einer Kautschukkappe, lässt zwei Stunden unter öfterem Umschwenken stehen, giesst in eine kleine Flasche über, lässt verschlossen absetzen, entnimmt der geklärten Flasche einen aliquoten Theil und titrirt mit Oxalsäurelösung, wovon 1 ccm = 1 mg CO_2, mit Rosolsäure oder Kurkuma-

papier als Indikator, zurück. Pettenkofer war beim Titriren nicht ganz unabhängig von der CO_2-reicheren Luft des Arbeitsraumes. Schulze in Rostock (Landwirthsch. Versuchsst. **9.** 217, **14.** 366) suchte diesen Fehler zu umgehen, indem er in der Flasche selbst titrirte und den Zutritt der Luft beim Einführen von Flüss. — Barytwasser, heisses H_2O zum Abspülen der Flaschenwände, Oxalsäurelösung — dadurch verhinderte, dass er mit der Spitze der Pipette, Spritzflasche oder Bürette die Kautschukkappe durchstach und nach Einführung des Barytwassers sofort mit einer zweiten Kappe verschloss. Als Indikator diente ihm alkoholische Curcumalösung. Dagegen ist einzuwenden, dass er bei Gegenwart des $BaCO_3$ titrirte und durch das im Glas gekochte H_2O fremdes Alkali in die Bestimmung brachte. Während Pettenkofer im Mittel in 10000 Vol. freier Luft 4 Vol. CO_2 fand, beträgt nach Schulze's Untersuchungen in den Jahren 1863 bis 1864 der CO_2-Gehalt 3,64, 1868 bis 1871 2,92 Vol. — B. a) Brunner (P. A. **24.** 569) aspirirte die Luft vorerst behufs Trocknung durch H_2SO_4-Asbeströhren, deren Gewichtszunahme den H_2O-Gehalt ergab, dann durch eine 30 cm lange, zweimal gebogene, zu 0,33 mit gelöschtem Kalk gefüllte Röhre, hierauf wieder durch H_2SO_4-Asbest. Die Gewichtszunahme der Kalk- und der anschliessenden H_2SO_4-Röhren zusammengenommen ergab das Gewicht der CO_2. Boussingault (A. ch. [3] 10. 456) wendet als Absorptionsmittel Kalilauge-Bimsstein, A. und H. Schlagintweit (P. A. **76.** 446) festes KOH, Mène (C. r. **53.** 93) Kalilauge im Liebigschen Apparate und Claesson (B. **9.** 174) $Ba(OH)_2$ an. Hlasiwetz verwirft (A. W. **20.** 189) die Brunner'sche Methode wegen der Unmöglichkeit der genauen Wägung der sehr voluminösen Absorptionsapparate mit Rücksicht auf die relativ kleine zu ermittelnde Gewichtszunahme. Dieser Fehler wird verringert, wenn man nicht, wie A. und H. Schlagintweit, 3 l, sondern wie Boussingault und Lewy (A. ch. [3] **10.** 470) bis 110 l Luft aspirirt. Nun bleibt noch die durch Aufnahme eines Theiles des CO_2 durch die H_2SO_4 der Trockenröhren bewirkte Ungenauigkeit, die durch Anwendung von $CaCl_2$ nicht zu eliminiren ist. Denn nach Hlasiwetz trübt Luft, die über eine lange Schicht $CaCl_2$ gegangen, $AgNO_3$-Lsg. Vergl. in Bezug auf Absorption von CO_2 durch H_2SO_4 die beiden Rogers (A. **85.** 267) und Setschenow (J. **1876.** 46). Die Verwendung von KOH-Bimsstein ist nach Reiset (A. ch. [5] **26.** 148), sowie Aubin und Müntz (A. ch. [5] **26.** 228) nicht zulässig, weil dieses Absorptionsmittel infolge des MnO- und Fe-Gehaltes des Bimssteins O aufnimmt. — B. b) Hlasiwetz und Gilm (A. W. **24.** 279) aspirirten bis 60 l Luft durch eine hakenförmig gekrümmte Röhre, die mit sehr verd. Barytwasser gefüllt war, und titrirten den Ueberschuss des Barytwassers mit Oxalsäure zurück. Der eine schwach geneigte Schenkel des Rohres war 1 m lang. Reiset (A. ch. [5] **26.** 164) wendet statt dessen ein aufrecht stehendes mit drei Platinsiebblechen versehenes Absorptionsrohr an, das ihm gestattete, 100 l Luft in der Stunde zu aspiriren. Blochmann bezweifelt die Vollständigkeit der CO_2-Absorption im Gilm'schen und Reiset'schen Apparate. — B. c) Die Methode von Morgan und Tissandier (C. r. **80.** 976), weiter ausgebildet von Muntz und Aubin, bezweckt, die Operationen am Beobachtungsorte möglichst einfach zu gestalten, während die eigentliche Bestimmung im Laboratorium ausgeführt wird. Die mit Kali-Bimsstein gefüllten zu-

geschmolzenen 1 m langen Absorptionsröhren werden am Beobachtungsorte beiderseits geöffnet, 200 bis 300 l Luft durchgesaugt, die Röhren wieder zugeschmolzen und schliesslich das Vol. der CO_2 durch Einsaugen von H_2SO_4 in die zuvor evakuirten Röhren und Sammeln des Gases mittelst einer Quecksilberluftpumpe in einem Messrohre, in dem es mit Kalilauge behufs Messung der Volumabnahme in Berührung gebracht wird, bestimmt. Je eine Röhre vom Beginne, der Mitte und dem Ende einer Serie wurden zu Blindversuchen verwendet und die dabei gefundene CO_2, 1,0 bis 1,2 ccm, von den bei den Bestimmungen mittelst Röhren dieser Serie schliesslich resultirenden CO_2-Mengen in Abzug gebracht. — Die Methode von Blochmann (l. c.) ist eine Verbesserung der Pettenkofer'schen. Blochmann ersetzt den Kautschukverschluss der Versuchsflasche durch einen aus Glas, Quecksilber und Paraffin kombinirten. Die Filtr. des $BaCO_3$ und das schliessliche Titriren mit H_2SO_4 findet nur in Gegenwart CO_2-freier Luft statt. Blochmann's Methode ist zwar genau, erfordert aber für je eine Bestimmung mehr als sechs Stunden Zeit. — Sehr expeditiv und gleichzeitig genau ist die volumetrische Methode von Pettersson und Pálmqvist (B. **1887.** 2129), welche die Volumänderung eines gegebenen Luftvolums bei gleichbleibendem Drucke unter Anwendung eines sehr empfindlichen Differentialmanometers und einer vervollkommneten Messvorrichtung bestimmen; siehe auch Pettersson (Fr. **25.** 467). Einen Apparat zur volumetrischen CO_2-Bestimmung hat auch Sohnke (Ch. C. **1883.** 354) angegeben. Die Methode von Fossek (M. **8.** 271) ist hauptsächlich zu hygienischen Zwecken bestimmt; sie ist eine Modifikation der Pettenkofer'schen. — Nur für approximative aber rasche Bestimmung der CO_2 in der Luft ist der bekannte minimetrische Apparat von Lunge berechnet, welcher die CO_2-Menge aus der Zahl der Kompressionen eines Kautschukgebläses schätzen lässt, die man vollführen muss, um eine in einem Fläschchen enthaltene Barytlösung vermittelst der durchgepressten Luft soweit zu trüben, dass eine hinter dem Fläschchen befindliche Marke unsichtbar wird. Neuerdings haben Lunge und Zeckendorf (Z. f. angew. Ch. **1888.** 395) dieses Verfahren dahin modifizirt, dass sie an Stelle des Barytwassers durch Phenolphtaleïn geröthete $\frac{1}{500}$ norm. Na_2CO_3-Lösung verwenden und so lange Luft durchpressen, bis Entfärbung eingetreten ist. Eine beigegebene Tabelle gibt die einer jeden Zahl von Kautschukbirnenfüllungen entsprechende Menge CO_2 an. Nienstädt und Ballo (D. **258.** 182) titriren (approximativ) ein gegebenes Luftvolum mit KOH + $BaCl_2$ und Phenolphtaleïn. Wolpert (Gsdh. Ing. **9.** 713) schätzt den CO_2-Gehalt aus der Erstreckung der Röthung eines herabfliessenden Fadens einer Na_2CO_3-Phenolphtaleïn-Lösung und Schaffer (Schw. Bl. f. Gesd.-Pflege **1886.** 12) misst zu demselben Zwecke die Zeit, die ein Tropfen Phenolphtaleïncalciumlösung bis zur Entfärbung verbraucht. Haldane (Ch. N. **59.** 256) bedient sich noch immer der Brunner'schen Methode; nur verwendet er Natronkalk statt Kalk. Die Methode von Heine (P. A. [2] **16.** 441) beruht auf der von Röntgen gemachten Beobachtung, dass schon ganz geringe Mengen von CO_2 in Gasgemischen genügen, um eine merkliche Wärmeabsorption hervorzurufen; sie ist demnach eine rein physikalische.

Bis zum Jahre 1870 etwa wurde der CO_2-Gehalt der freien atmo-

sphärischen Luft 0,04 Vol.-% angenommen. Saussure fand im Mittel aus seinen 201 Bestimmungen 0,041 Vol.-%, Verver (Berzelius, J. **22.** 45) nach Brunner's Methode 0,04188 Vol.-%, Lewy in der normalen Luft von Neugranada (A. **80.** 227) im Mittel 0,04008 Vol.-%, Gilm im Mittel 0,0415 Vol.-%. Schulze (l. c.) hat zuerst auf Grund von 1400 zwischen 1863 und 1871 ausgeführten Bestimmungen, die Richtigkeit der älteren Bestimmungen bezweifelt. Er erhielt 1868 bis 1871 als Mittel von 1034 Analysen 0,0292 Vol.-% CO_2. Damit stimmen alle neueren nach zuverlässigen Methoden durchgeführten Untersuchungen überein, wie nachfolgende Zusammenstellungen Blochmann's zeigen:

I. Auf dem Festlande.

A. Am Tage.

Beobachter	Jahr	Ort	Zahl der Versuche	Vol. CO_2 in 10000 Vol. Luft
Schulze	1868/71	Rostock	1034	2,92
Reiset (C. r. **88.** 1007) .	1873/80	Ecorcheboeuf	104	2,80
Armstrong	1879	Grasmere	27	2,96
Müntz und Aubin . . .	1881	Vincennes	35	2,90
			1200	2,90

B. In der Nacht.

Beobachter	Jahr	Ort	Zahl der Versuche	Vol. CO_2 in 10000 Vol. Luft
Reiset	1873/80	Ecorcheboeuf	72	3,04
Armstrong	1879	Grasmere	29	3,30
			101	3,17

II. Ueber dem Meere.

Beobachter und Ort	Jahr	Tageszeit	Zahl der Versuche	Vol. CO_2 in 10000 Vol. Luft
Thorpe (A. **145.** 103) über dem irischen Kanal und atlantischen Ozean . .	1865/66	am Tage	24	3,01
		in der Nacht	30	2,99

III. Ausserhalb Europa's.

Beobachter	Erdtheil	Jahr	Zahl der Versuche	Vol. CO_2 in 10000 Vol. Luft
Thorpe	Südamerika	1866	31	3,28
Müntz und Aubin (C. r. **96.** 1793)	Süd- und Centralamerika	1882	40	2,78
			71	3,03

Müntz und Aubin (l. c. und C. r. **98.** 478) fanden an vier nördlich vom Aequator gelegenen Orten Centralamerikas im Mittel von 23 Bestimmungen 2,82 Vol. CO_2 in 10000 Vol. Luft, südlich vom Aequator an drei Orten im Mittel von 17 Versuchen 2,71, am Kap Horn hingegen aus sieben Versuchen 2,56 Vol. CO_2. Dazu kommen noch eine Reihe anderer gelegentlich ausgeführter Bestimmungen.

Beobachter	Ort	Jahr	Zahl der Versuche	Vol. CO_2 in 10000 Vol. Luft
Henneberg	Weende	1872	17	3,2
Risler (C. r. **94.** 1390) .	Calives	1872/73	—	3,0
Claesson	Lund	1875	10	2,8
Lévy	Montsouris	1877/83	2500	3,0
Reichardt	Jena	1882/84	10	3,0
Ebermayer	Bayern	1883/84	50	3,2

Heine fand mittelst seiner physikalischen Methode auf einer Wiese bei Giessen als Tagesmittel aus 35 Versuchen, die sich bloss über vier Tage erstreckten, 2,6 Vol. CO_2, als Nachtmittel aus 15 Versuchen in zwei Nächten 2,7. Blochmann fand in Königsberg im Mittel aus zehn Versuchen 3,10, aus zehn anderen Versuchen, die theils bei SO-, theils bei SW- und W-Wind, an regnerischen und heiteren Tagen angestellt waren, 3,00 Vol. CO_2 in 10000 Vol. Luft mit einem Minimum von 2,84 und einem Maximum von 3,15. Es ergaben ihm darunter vier Bestimmungen bei SO-Wind 3,07, vier Versuche bei SW-Wind 2,97, bei W-Wind 2,92.

Ueberblickt man die vorliegenden verlässlichen CO_2-Bestimmungn, so ergibt sich:

1. Der durchschnittliche CO_2-Gehalt der freien Atmosphäre beträgt 3,0 Vol. CO_2 in 10000 Vol. Luft.

2. Er ist über dem Festlande im Allgemeinen derselbe wie über dem Meere. Auf dem Lande enthält die Luft am Tage im Durchschnitt 0,2 bis 0,3 Vol. CO_2 weniger als bei Nacht (Einfluss der Vegetation). Auf dem Meere ist ein solcher Unterschied zwischen dem Tag- und Nachtmittel nicht wahrnehmbar.

3. Die Schwankungen im CO_2-Gehalte überhaupt bewegen sich innerhalb 1 Vol. gewöhnlich zwischen 2,5 und 3,5 Vol. in 10000 Vol. Luft. Die Unterschiede in den mittleren CO_2-Gehalten gleichen sich in grösseren Zeiträumen nahezu aus. Die Differenzen der Monatsmittel betragen 0,2, die der Jahresmittel 0,1 Vol. auf 10000 Vol. Luft.

4. Ein Einfluss der Höhe ist nach neueren Untersuchungen bis 3000 m nicht zu konstatiren. Vergl. widersprechende Angabe von Jeserich (Tagbl. d. Naturf.-Vers. **1885.** 188). Siehe auch N. v. Lorenz Meteorol. Z. **4.** 464).

5. Lokale Einflüsse (Vegetation, Verwesungsprozesse, Verbrennung) machen sich durch gesteigerten CO_2-Gehalt der Luft nur in unmittelbarer Nähe und der nächsten Nachbarschaft der betreffenden Vorgänge bemerkbar. Vergl. Ebermayer (Landw. Versuchsstationen **23.**

64). Nur die vulkanischen Erscheinungen beeinflussen den CO_2-Gehalt der Atmosphäre auf grössere Strecken.

6. Bei nebelbedecktem Himmel und gleichzeitigem ruhigen Wetter steigt die Menge des CO_2 um ein Geringes. Der Regen beeinflusst anscheinend den CO_2-Gehalt nicht, starker Wind in verschiedener Weise je nach seiner Richtung.

7. In den Städten schwankt der CO_2-Gehalt infolge lokaler Ursachen. Nach A. Smith enthält die Luft auf freien Plätzen Londons 3,08, in der Themsegegend 3,43, in den Strassen 3,8 Vol. CO_2. Der Unterschied im durchschnittlichen CO_2-Gehalte der Luft in volkreichen Städten und auf dem Lande beträgt z. B. für Paris und Genf 0,2 bis 0,3 Vol. auf 10000 Vol. Luft.

Nach Spring und Roland (Rech. sur les proport. d'acide carbonique contenue dans l'air à Bruxelles 1885, p. 185) enthält die Luft im Winter mehr CO_2 als im Sommer, Tags weniger als Nachts, bei hohem Barometerstande mehr als bei niedrigem und verschiedenviel bei verschiedenen Windrichtungen; der Einfluss der T. ist unsicher. Nach Schlösing (C. r. **74**. 1552; **75**. 70) trägt die Bildung, bezw. Dissociation der in den Wässern gelösten Bicarbonate wesentlich zur Regulirung der CO_2-Menge in der Atmosphäre bei. Bei steigendem CO_2-Gehalte wirkt jene verringernd, bei fallendem diese vermehrend auf die atmosphärische CO_2. Die absolute Menge CO_2 beträgt, wenn man 3 Vol. auf 10000 Luft als Durchnittsgehalt annimmt, 1223884 cbm Le Conte (Phil. Mag. [5] **15**. 46). Bezügl. CO_2-Gehalt der freien Atmosphäre vergl. auch van Nuys (Am. **9**. 64), Marcet und Laudriset (Arch. des sciences phys. et nat. [3] **16**. 544), Feldt und Draggendorff (60. Naturf.-Vers. Wiesbaden [1887]) und Uffelmann (A. H. **8**. 262). Ueber Zusammenhang zwischen CO_2-Gehalt und den grossen Bewegungen der Atmosphäre siehe Marié Davy (C. r. **90**. 32 und 1287), Reiset (C. r. **90**. 1144 und 1457) und Schlösing (C. r. **90**. 1410).

Ammoniakgehalt. NH_3 findet sich gebunden an CO_2, HNO_3, und HNO_2 in der Luft, immer aber nur in äusserst geringer Menge. Es müssen daher zum qualitativen und quantitativen Nachweise dieses Luftbestandtheiles sehr grosse Quantitäten Luft in Arbeit genommen werden, und darin liegt die Schwierigkeit namentlich der quantitative Bestimmungen. Für die letzteren wird 0,5 bis 1,0 cbm Luft durch Liebig'sche, mit verd. HCl gefüllte Kugelapparate gesaugt, die Flüss. verdampft und das gebildete NH_4Cl aus dem Rückstande in Form von $(NH_4)_2PtCl_6$ zur Wägung gebracht. Ville (C. r. **35**. 464) aspirirte bis 50 cbm Luft. Kemp (Pharm. Centralbl. **1858**. 315) fing das NH_3 in $HgCl_2$-Lsg. auf. Bineau liess verd. H_2SO_4 und NaOH-Lsg., deren eine vorher auf ihren NH_3-Gehalt, deren andere auf CO_2 quantitativ geprüft war, bis 6 Monate lang in Schalen gleicher Form und gleicher Grösse neben einander stehen und bestimmte in der Säure die Zunahme des NH_3, in der Natronlauge die der CO_2. Aus letzterer und dem bekannten durchschnittlichen CO_2-Gehalt der Luft berechnete er, wie viel Luft ihr NH_3 an die Säure abgegeben hatte. Nach A. Smith (Ch. N. **37**. 44) verdichten sich die Ammoniumsalze der Luft vorzugsweise an der Oberfläche fester Körper. Es genügt daher, um sich eine Vorstellung vom NH_3-Gehalte derselben zu machen, eine Flasche in der zu untersuchen-

den Luft aufzuhängen, sie nach einigen Stunden abzuspülen und im Spülwasser das NH_3 kolorimetrisch nachzuweisen. Smee (Fr. **1881.** 578) untersucht das auf einem eisgekühlten Trichter niedergeschlagene Kondensat kolorimetrisch auf NH_3. Ueber Nachweis von NH_3 in Luft siehe auch Mohr (Fr. **12**, 371), Reuling (Ueb. d. Ammoniakgeh. u. s. w. Giessen 1854), Annuaire de Montsouris **1878**. Die von Gröger (A. P. **44.** 38), Kemp (l. c.), Fresenius (J. pr. **46.** 100), Horsford (A. **74.** 243), Ville (l. c.), Pierre (C. r. **34.** 878), Bineau (l. c.) Schöyen (Fr. **2.** 334) Truchot (C. r. **77.** 1159) und A. Smith (Air and rain, London 1872) ausgeführten NH_3-Bestimmungen differiren unter einander sehr stark, entweder weil die angewandten verschiedenartigen Methoden verschieden genau sind, oder weil der NH_3-Gehalt der Luft zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten wirklich grossen Schwankungen unterworfen ist. Wahrscheinlich ist Beides der Fall. Fresenius, Wiesbaden, fand als Mittel an 40 Tagen 0,098, in 40 Nächten 0,169, Horsford, Boston, im Juli 43 bis 47,6, im September bis Mitte Oktober 25,8 bis 29,7, in der ersten Hälfte November 4,7 bis 8,1, von Mitte November bis 21. Dezember 6,1 bis 6,9, am 29. Dezember 1,2, Bineau in Lyon, im Sommer 0,08, im Winter 0,04, Pierre in Caën im Winter 3,5, im Sommer 0,5, Ville in Paris 23,7, Smith in Innelan 40, in London 50, in Glasgow 60, in Manchester 100, in der Nähe eines Misthaufens 260 Gewichtstheile NH_3 in 1000000 Gewichtstheilen Luft. Brown (Lond. R. Soc. Proc. **18.** 286; Ch. N. **21.** 138) fand in Burton-on-Trent von September bis November 4,06 bis 8,73 Gewichtstheile Ammoniumkarbonat, Smith (ibid. **26.** 512) in Manchester an einem nebligen Dezembermorgen 93 Gewichtstheile NH_3, Lévy (C. r. **84.** 273) in 1000 cbm Luft im Sommer als Mittel von über 4 Jahre ausgedehnten Versuchen 2,3 mg. im Winter 1,7 mg NH_3. Aus der Luft gehen die Ammoniumverbindungen in die Niederschläge über. Infolge dessen erscheint die Luft nach einem Regen immer relativ arm an NH_3. Untersuchungen über den NH_3-Gehalt des Regenwassers und Thaues liegen vor von: Barral (J. **1852.** 750), Martin (J. **1853.** 708), Bineau (C. r. **34.** 357), Lawes und Gilbert (J. **1854.** 758), Boussingault (A. ch. [3] **39.** 257; **40.** 129), Knop (Kreislauf des Stoffes **2.** 59, 77), Wag (Journ. Roy. Agric. Soc. England **17.** 142, 168), Bechi (B. **1873.** 1203), Goppelsröder (J. pr. [2] **4.** 139, 383), Schlösing (C. r. **81.** 1252; **82.** 747, 969; Ch. C. **1876.** 66, 305, 433), Müntz und Aubin (C. r. **95.** 919).

Die (an NH_3 gebundene) *salpetrige Säure und Salpetersäure* in der Luft verdankt ihre Entstehung theils der Wirkung elektrischer Entladungen in der Atmosphäre, theils den auf der Erdoberfläche sich abspielenden Verbrennungsprozessen. Siehe bei O und O_3 und vergl. Müntz und Aubin (C. r. **97.** 240). Jeserich fand (Tagbl. der Naturf.-Versammlg. **1885.** 188) die Menge des N_2O_3 bei Gewitterbildung beträchtlich gesteigert und sehr abhängig von Luftströmungen. Grandval und Lajoux bestimmen (C. r. **101.** 62) die Menge des N_2O_5, indem sie Luft durch Na_2CO_3-Lsg. aspiriren, das gebildete $NaNO_3$ in Pikrinsäure überführen und in dieser Form kolorimetrisch prüfen. Vergl. Smith (Analyst **1885.** 194), Goppelsröder (Fr. **10.** 259). Nach Ilosvay de N'Ilosva (Bl. [3] **2.** 388) ist N_2O_3 auch in der ausgeathmeten Luft enthalten und geht durch diese in die Atmosphäre über.

Gehalt an anorganischer Substanz. A. Smith gewinnt (D. **153.** 56) einen relativen Maassstab für denselben, indem er ermittelt, wie viel von einer sehr verd. Lsg. von $KMnO_4$, von der 50 ccm 1,184 mg krystallisirter Oxalsäure entsprechen, durch gleiche Volumina Luft entfärbt wird. 100 Vol. Luft vom Vierwaldstädter See entfärbten 1,4 Vol., Luft eines Waldes in Chamounix 2,8, Landluft bei Manchester 14, Luft in Manchester 53 Vol. Chamäleonlsg. Pettenkofer leitet die von CO_2 und H_2O befreite Luft über glühenden Platinschwamm und wägt die entstandene CO_2 und das H_2O, andere, unter ihnen Dupré und Hake (Soc. **39.** 93), bedienten sich in ähnlicher Weise des CuO. Die von Verver aus 100000 Vol. Luft erhaltene Menge CO_2 und H_2O entsprach 14,8 bis 22,4 Vol. H und 10,4 bis 17,3 Vol. C-Gas, Boussingault fand in 100000 Vol. Luft 5 bis 13 Vol. H, Vogel berechnet auf 100000 Gewichtstheile Luft 41,1 C und 2,2 bis 0,8 H (Fehling, Handwörterb. Braunschweig **1870.** I. 867). Carnelley und Mackie (Lond. R. Soc. Proc. **41.** 238) geben das in Form von $KMnO_4$ zur Oxydation der organischen Substanz verbrauchte Vol. O an. 1000000 Thle. Luft im Freien verbrauchten 4,8 Vol. O bei klarem Himmel, 10 Vol. bei starkem Regen, 15,7 bis 17 bei Nebel, 10 im leeren Schulzimmer, 11,9 bis 20 in einer kleinen Wohnung. Bezüglich organischer Substanz vergl. auch Müntz und Aubin (C. r. **99.** 871), Chapman (Soc. [2] **8.** 98; Ch. N. **21.** 65), Tyndall (N. Arch. ph. nat. **37.** 234), A. Smith (Ch. N. **21.** 64, 78), de la Rive (N. Arch. ph. nat. **37.** 229 und Phil. Mag. [4] **39.** 229). Müntz und Aubin wollen (C. r. **92.** 247) in der Luft Alk. vermittelst der Jodoformreaktion nachgewiesen haben.

Staub und Keime. Ein Theil der organischen Substanzen in der Luft besteht aus lebensfähigen Keimen von Mikroorganismen, deren Untersuchung zu sehr ins Gebiet der Bakteriologie gehört, um hier eingehendere Berücksichtigung finden zu können. Um diese sowie andere in der Luft suspendirte Staubtheilchen der mikroskopischen Untersuchung zuzuführen, filtrirt Pasteur die Luft durch Schiessbaumwolle, die dann, durch Aetheralkohol gelöst, den aufgenommenen Staub, Keime u. s. w. zurücklässt (C. r. **50.** 302; **85.** 178, A. ch. [3] **64**). Tyndall (Roy. Institut **1870**; Naturforscher **1870.** 13) benutzt zum Nachweise des Staubes die Lichtstrahlen, die in dunkler Umgebung nur mittelst der reflektirenden Staubtheilchen sichtbar werden. Lemaire (C. r. **57.** 625, **65.** 637) benützt den in zu prüfender Luft auf gekühlten Flächen künstlich niedergeschlagenen Thau zur mikroskopischen Untersuchung. Maddox (Monthly microscop. Journ. **3.** 283) lässt natürlich bewegte Luft durch eine konische Oeffnung gegen eine mit Glycerin bestrichene Glaslamelle streichen, welche den Staub fixirt. Aehnliche Aëroskope, die jedoch mit Aspiratoren betrieben werden, sind von Pouchet (C. r. **47.** 979), Salisbury (Ann. d. hyg. **1868.** 417), Miquel (C. r. **86.** 1552) u. A. beschrieben worden. Die Durchschnittszahl der Körper in einem mikroskopischen Gesichtsfelde bekannter Dimension wird ermittelt und hieraus die Zahl der Körper auf der ganzen Lamelle, somit in dem durchgeleiteten Luftvolum berechnet. Petri (Z. f. Hyg. **3.** 1) sammelt die Keime auf einem ausgeglühten Sandfilter, legt Plattenkulturen an und zählt die Kolonien. Miquel (Ann. mikrograph. **1.** 146) verfährt ähnlich, wendet aber Filter von Na_2SO_4-

Körnern mit 0,5 mm Korngrösse an. Vergl. Strauss und Wurtz (Ann. Inst. Pasteur **1888.** 171). Frankland und Hart (Lond. Roy. Soc. Proc. **42.** 267) fanden über dem Dache der Science Schools zu South Kensington 4 bis 105, der Bibliothek von Burlington House bei 19° 326, bei 20° 432, bei 17° 130, im Natural History Museum 280, im Consumption Hospital Brompton bei etwas geöffneten Fenstern 19 bis 34 Keime im gleichen Luftvol. Tissandier (C. r. **78.** 821) fand in 1 cbm Pariser Luft 0,006 g Staub, nach Tags zuvor gefallenem Regen (Juli 1870), 0,023, nach achttägigem trockenen Wetter (Juli 1872) unter normalen atmosphärischen Bedingungen 0,006 bis 0,008 g. Der Staub enthielt 25 bis 34% organischer Materie, mit Flamme verbrennend. Die Asche desselben enthielt Cl, SO_3, Spuren von N_2O_5, der in HCl lösl. Theil derselben Fe, Cu und SiO_2. Vergl. bezüglich der mineralischen Bestandtheile des Luftstaubes Reimsch (J. **1865.** 153, **1867.** 181). Roster (Ann. chim. med. farm. [4] **2.** 290) fand in 1 cbm der Luft von Florenz 3,000 bis 0,89 mg Totalstaub mit 0,9 bis 0,394 organischer Substanz. Siehe auch Fodor (Hyg. Unters. über Luft, Boden, Wasser, Braunschweig 1881 bis 1882. **1.** 93). Als Maassstab für die Menge der organischen Substanzen und organisirten Elemente im atmosphärischen Staube kann, insofern diese Körper N-haltig sind und bei der Oxydation mittelst $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. ihren N in NH_3 übergehen lassen, die Menge des „albuminoiden“ NH_3 angesehen werden. A. Smith fand in je 1 kg Luft an albuminoiden NH_3 in Innelan 0,11, London 0,12, Glasgow 0,24, Manchester 0,20, in der Nähe eines Misthaufens 0,31 g.

Ausser den genannten regelmässigen Luftbestandtheilen können durch industrielle Betriebe, reichliche Verbrennung von Steinkohle und dergleichen, auch andere sonst nicht in wahrnehmbarer Menge vorhandene Verunreinigungen in der Atmosphäre, aber immer nur in der Nähe ihres Ursprungsortes, beobachtet werden. So fand, um nur ein besonders markantes Beispiel dieser Art anzuführen, A. Smith (Lond. R. Soc. Proc. **26.** 512) in 1000000 g der Luft Manchesters 3772 g SO_3 und 412 g HCl. Das SO_3 war zum grossen Theil wohl als SO_2 in die Luft gelangt und hier nachträglich zu SO_3 oxydirt worden. Vergl. Witz (Bl. [2] **44.** 5).

In der *Luft geschlossener bewohnter Räume* häufen sich, wenn wir von zufälligen Verunreinigungen mit CO, Leuchtgasbestandtheilen und anderen Produkten der unvollkommenen Verbrennung von Heiz- und Leuchtmaterialien vorläufig absehen, infolge der Respiration und Transspiration von Thieren und Menschen und der Verbrennung namentlich CO_2, H_2O und gewisse organische Substanzen an, die ihrer Natur nach fast nicht bekannt sind. Als Maass für die Respirabilität solcher Luft wird ihr CO_2-Gehalt angesehen, nicht als ob die Menge derselben, um die es sich in der Regel handelt, an sich schon toxisch wirken könnte, sondern weil die Menge der schädlich wirkenden organischen Exspirationsstoffe der der CO_2 proportional ist. Nach Pettenkofer (J. **1858.** 106) soll Luft bewohnter Räume nicht mehr als 9 bis 10 Vol. CO_2 in 10000 Vol. enthalten. E. Schulze findet jedoch diese Grenzzahl auch unter den günstigsten Umständen immer überschritten (A. P. [3] **9.** 412). Dieselben Ursachen, die den CO_2-Gehalt der Luft vermehren, vermindern den Gehalt derselben an O. Die von Leblanc (A. ch. [3] **5.** 223,

27. 373, A. **44.** 218) ausgeführten Bestimmungen ergaben in 100 g der Luft nachbenannter Lokalitäten folgende Mengen von O und CO_2:

Palmentreibhaus, Morgens	22,96 % O	0,01 % CO_2
„ Abends	23,00	0,00
Hörsal in der Sorbonne vor der Vorlesung	22,43	0,65
„ „ „ „ nach der Vorlesung	21,96	1,03
Pferdestall, geschlossen	22,25	1,05
„ ventilirt	22,92	0,22

In Londoner Kasernen enthielt die Luft nach Roscoe in 10000 Vol. 12 bis 14, in gefüllten Schulräumen 24 bis 31 Vol. CO_2. In der Galerie eines Theaters fand Smith 20,4 % O, im Parterre 20,7 % O. Lassaigne fand in einem kleinen nicht ventilirten Hörsaale am Boden 20,1 Vol.-% O und 0,55 Vol.-% CO_2, an der Decke 19,8 Vol.-% O und 0,62 Vol.-% CO_2 (J. chim. méd. [3] 2. 477, 751). Nach Breiting (Vierteljahrschr. f. öffentl. Gesundheitspflege **1870.** 17) enthielt die Luft eines Schulzimmers zu Beginn des Unterrichts um 7¾ Morgens in 10000 Vol. 22,1 nach 3¼stündigem Unterricht, 81,1 nach 2¾stündiger Pause 53 und nach abermals 3¼stündigem Aufenthalte der Schüler 93,6 Vol. CO_2 in 10000 Vol. Luft. Nach Leblanc enthielt Kasernenschlafzimmerluft 8,3 g H_2O pro 1 cbm, während gleichzeitig die äussere Luft 3,3 g H_2O enthielt.

Die Abnahme des O und das Anwachsen der CO_2 und des H_2O in geschlossenen Räumen findet in erheblich geringerem Grade statt, als man nach dem Verbrauch von O und der Produktion von CO_2 und H_2O bei der Respiration und den in unseren Wohnräumen sich abspielenden Verbrennungsprozessen erwarten sollte. Der Grund der relativ langsamen Verschlechterung der Luft in bewohnten Räumen liegt nach Pettenkofer in einer durch die grosse Porosität der Ziegel- und Steinwände bedingten natürlichen *Ventilation*, die allerdings für stark in Anspruch genommene Räume wie Theater, Hörsäle, Schlaf- und Krankenzimmer nicht ausreicht. Nach Pettenkofer und Voit (A. **141.** 299) verbraucht ein ruhender erwachsener Mann am Tage 234,6 g, während der Nacht 474,3 g, in Summa während 24 Stunden 708,9 g O und produzirt am Tage 532,9 g CO_2 und 344,4 g H_2O, während der Nacht 378,6 g CO_2 und 483,6 g H_2O, in 24 Stunden 911,5 g CO_2 und 828,0 CO_2, und diese Werthe erhöhen sich für einen arbeitenden Mann auf 294,8 g O am Tage, 659,7 g O während der Nacht, 954,5 g O in 24 Stunden, 884,6 g CO_2 am Tage, 399,6 g CO_2 während der Nacht, 1284,2 g CO_2 in 24 Stunden, 2042,1 g H_2O in 24 Stunden. Eine Stearinkerze verbraucht pro Stunde 20 l O und erzeugt 15 l CO_2, während eine Gasflamme mit 100 l stündlichem Gaskonsum 160 l O benöthigt und 80 l CO_2 liefert.

Unter *Ventilationsbedarf* versteht man nun jene Menge Luft (C), die einem Wohnraume pro Stunde zugeführt werden muss, damit der Grenzwerth des CO_2-Gehaltes (p) nicht überschritten werde. Bedeuten k, k′, k″ die von den einzelnen Kohlensäurequellen stündlich produzirten Mengen CO_2, n, n′, n″ deren Zahl, so ist $\frac{n\,k + n'\,k' + n''\,k''}{C} + q = p$, wobei unter q der CO_2-Gehalt der zugeführten Luft verstanden ist. Für je eine erwachsene Person mit einer stündlichen CO_2-Produktion von 0,0226 cbm berechnet sich so unter Zugrundelegung des Grenzwerthes für

$CO_2 = 0{,}001$ und $q = 0{,}0004$ gesetzt der Ventilationsbedarf ohne Berücksichtigung der Beheizung zu 37,66 cbm. Ist der Luftkubus eines Wohnraumes kleiner als ein Drittel des Ventilationsbedarfes, so kann derselbe auch künstlich nicht genügend ventilirt werden, ohne die darin Weilenden durch Luftzug u. dergl. zu behelligen. Unter Ventilationskoeffizienten U eines Raumes versteht man den Quotienten aus dem in einer Stunde eintretenden Vol. frischer Luft (V) und dem Kubikinhalte des Wohnraumes (E). $U = \frac{V}{E}$. Ist p der durchschnittliche CO_2-Gehalt der eingeschlossenen Luft während der Zeit Θ, ermittelt durch eine der Aspirationsmethoden, m die Zahl der CO_2-Quellen in dem Raume, q die Menge CO_2 die eine derselben während einer Zeiteinheit (Stunde) produzirt, K_1 der momentane CO_2-Gehalt zu Beginn, K_2 der momentane CO_2-Gehalt zu Ende der Zeit Θ, beide ermittelt durch ein Verfahren, das mit gegebenem Luftvolum arbeitet, und K der CO_2-Gehalt der zugeführten Luft, so ist nach Jacoby (Zeitschr. f. Biol. **14.** 1) $U = \frac{\frac{\Theta m q}{E} - (K_2 - K_1)}{\Theta (p - K)}$. Andere Methoden zur Bestimmung und Berechnung der Ventilationsgrösse sind ausgearbeitet worden von Pettenkofer (Ueber den Luftwechsel in Wohnräumen, München 1858; Abh. der naturw.-techn. Komm. Akad. der W., München 1858) und Recknagel (Sitz.-Ber. d. math.-phys. Cl. d. Akad. d. W. in München 1878, Zeitschr. f. Biol. **15.** 1).

Es wurde bereits oben bemerkt, dass der CO_2-Gehalt der Luft bewohnter Räume nur von symptomatischer Bedeutung für den Grad ihrer sonstigen durch Athmung und Transpiration hervorgerufenen Verunreinigung anzusehen ist. Unter den aus den genannten Quellen stammenden Stoffen scheinen namentlich gewisse flüchtige organische Substanzen die Luft überfüllter und nicht genügend ventilirter Lokale irrespirabel zu machen. Ihre Gegenwart verräth sich durch den Geruch, durch die Fähigkeit verdorbener Luft, Au- und Ag-Lsgn. zu reduziren und durch die eminente Fäulnissfähigkeit des in solcher Luft an kalten Flächen kondensirten H_2O. Brown-Sequard und d'Arsonval (C. r. **106.** 106, 165) wollen das giftige Prinzip der ausgeathmeten Luft isolirt haben, indem sie dieselbe durch gut gekühlte Röhren leiteten. Sie erhielten ein schwach alkalisch reagirendes Kondensat, welches, in die Blutbahn von Thieren gebracht, Pupillenerweiterung, Athmungsverminderung, Lähmungserscheinungen, T.-Erniedrigung, Veränderung der Herzthätigkeit und bei stärkeren Gaben Konvulsionen und Diarrhoe hervorbrachte. Diese Angabe wird jedoch von Dastre und Soye (C. r. soc. Biol. **1888.** 9) entschieden bestritten. Béchamp will in der Exspirationsluft eine „Zymose“ aufgefunden haben.

Die Gegenwart erheblicherer Mengen von *Schwefelwasserstoff* in der Luft verräth sich schon durch den blossen Geruch, sehr geringer Quantitäten durch die Bräunung von Bleiacetatpapier (Mohr, Fr. **12.** 371) oder durch Violettfärbung eines Papierstreifens, der mit einer mit NaOH versetzten Nitroprussidnatriumlösung getränkt ist. Zum quantitativen Nachweise saugt man nach Dupasquier ein gemessenes Vol. Luft durch gemessene sehr verd. (1/10 normale) Auflsg. von J in KJ bei Ausschluss des direkten

Sonnenlichtes und bestimmt die nach: $H_2S + 2J = 2HJ + S$ erfolgte Abnahme der Menge des freien J durch Titration mit $Na_2S_2O_3$, oder man leitet nach Fresenius (Fr. **10**. 75) die durch $CaCl_2$ getrocknete Luft durch Absorptionsröhren, die mit bei 150 bis 160° getrocknetem Kupfervitriolbimsstein und trockenem $CaCl_2$ gefüllt sind und erfährt den H_2S-Gehalt durch die Gewichtszunahme derselben, oder man leitet die Luft durch Bromwasser und bestimmt die aus dem H_2S gebildete H_2SO_4; vergl auch Bunsen (Gasom. Meth.) und Ludwig (A. **162**. 53), Mohr (Fr. **12**. 292).

Behrend und Kast (Gas **1889**. 158) titriren noch so geringe H_2S-Mengen in Gasgemischen, demnach wohl auch in Luft in der Bunte'schen Bürette direkt mit Jodlsg., die unter beständigem Schütteln so lange zufliesst, bis die Jodfarbe bestehen bleibt.

Als Quellen, aus denen H_2S in merklicher Menge in die Luft gelangen kann, seien neben gewissen industriellen Anlagen die Darmgase und Aborte genannt. Ueber die Menge von H_2S sowie CO_2, CH_4 (?) und NH_3, die aus Exkrementen in die Luft gelangen können, liegen Untersuchungen von Erismann (Z. f. Biol. **1875**. 207) vor.

Einen etwaigen Gehalt der Luft an *Kohlenoxyd*, welches aus dem Leuchtgase in die Luft gelangen kann, sowie durch schlecht ziehende oder mangelhaft gehandhabte Heizanlagen, wobei es als Produkt unvollkommener Verbrennung oder trockener Destillation organischer Substanzen, wohl auch als Reduktionsprodukt von CO_2, das mit glühender Kohle in Berührung gekommen war, auftritt, erkennt man entweder vermittelst der sogen. Palladiumprobe von Böttger (J. pr. **76**. 233) oder durch die eigenthümliche Wirkung von CO auf das Hämoglobin (H. W. Vogel, B. **1877**. 792 und Vogel, Prakt. Spectralanalyse. II. Aufl. Berlin 1889; vergl. Hempel, Fr. **18**. 399; Wolff, Corresp.-Bl. d. Ver. anal. Chem. **1880**. 46; Fodor, Deutsche Vjhrschr. f. öff. Gesundheitspfl. **12**, auch Ph. C. **37**. 321; Welzel, Verh. d. phys.-med. Ges. Würzburg **23** [1889] Nr. 3). Die Böttger'sche auch von Fodor genauer studirte Probe beruht auf der Reduktion von möglichst neutralem $PdCl_2$ zu schwarzem pulvrigem Pd. Böttger und Fodor wandte das ca. 2%ige Reagens in Form von damit getränkten Papierstreifen an, deren Schwärzung die Gegenwart von CO anzeigt. Nach Fodor bewirkt Luft mit 0,5‰ CO bereits nach einigen Minuten die Bildung eines schwarzen glänzenden Häutchens an der Oberfläche des Reagenspapieres, Luft mit 0,1‰ CO nach 2 bis 4 Stunden, Luft mit 0,05‰ nach 12 bis 24 Stunden. Das Reagens ist jedoch nur unter entsprechenden Kautelen zu verwenden, da auch H_2S, $(NH_4)_2S$, CH_4, C_2H_4, H, O_3 und NH_3 nach Böttger (Fr. **1883**. 81, vergl. auch Schneider, ibid. und Fodor, l. c.) Dunkelfärbung des $PdCl_2$-Papieres bewirken. Die CO-Probe mittelst Blut gründet sich auf der Fähigkeit des Hämoglobins, derart energisch mit CO zu einem sich optisch vom Oxyhämoglobin verschieden verhaltenden Körper zu verbinden, dass selbst sehr verd. Blut noch die minimalsten Mengen CO einer darüber befindlichen Luft zu entziehen vermag. Blut, das an der Luft O aufgenommen hat, somit Oxyhämoglobin enthält, zeigt in seinem Absorptionsspectrum 2 Streifen, von denen der eine gegen das rothe Spectralende durch die D-Linie, der andere gegen Violett durch die E-Linie begrenzt erscheint, während zwischen ihnen ein

heller Zwischenraum von beiläufig der Breite des zweiten Absorptionsstreifens bleibt. CO-haltiges Blut zeigt zwar gleichfalls zwei ganz ähnliche Streifen, jedoch etwas mehr verwaschen und gegen Violett hin verschoben, aber es ändert auf Zusatz von Reduktionsmitteln — gelbes $(NH_4)_2S$ oder Stokes'sche Flüssigkeit d. i. mit Weinsäure und überschüssigem NH_3 versetzte $FeSO_4$-Lsg. — sein Absorptionsspectrum nicht, während im Spectrum von normalem Blute infolge Reduktion des O-Hämoglobins zu Hämoglobin die beiden Bänder verschwinden, um einem von mittlerer Lage Platz zu machen. Ueberdies zeigt CO-Blut schon fürs freie Auge eine mehr ins Bläuliche ziehende Nuance im Vergleiche zu normalem Blute. Vogel verwendet das Blut ca. 300fach verd. und lässt es in einer 10 l haltenden verschlossenen Flasche auf die zu prüfende Luft unter öfterem Umschwenken (nicht Schütteln) ½ Stunde lang einwirken, um dann die spectroskopische Beobachtung vorzunehmen. Es lassen sich so noch 2,5‰ CO nachweisen. Durch Kombination der Palladium- und der Blut-Probe erreicht Fodor (l. c.) eine 5mal grössere Empfindlichkeit. Wolff (l. c.) aspirirt die Luft durch einen Kugelapparat, der mit 40fach verd. Blute getränkte Glaskörner enthält, und vermag so noch 2 bis 3‰ CO nachzuweisen. Eine haltbare Blutflüss. erhält Wolff nach Jäderholm (Die gerichtl.-med. Diagn. der Kohlenoxydvergiftung, Berlin 1876) durch Versetzen von 1 Vol. defibrinirtem Blute mit 1 Vol. gesättigter Boraxlsg. und 19 ccm H_2O. Welzel umgeht die Anwendung des Spectroskopes, indem er nach Einwirkung der zu prüfenden Luft auf 20%ige Blutlsg. 1%ige Tannin- oder 20%ige Ferrocyankaliumlsg. hinzufügt und die Färbung des Niederschlages gegen den in reinem Blute in gleicher Weise erhaltenen vergleicht. Der Tanninniederschlag ist im CO-Blute nach einigen Stunden bräunlichroth, in gewöhnlichem graubraun, die Ferrocyankaliumfällung in ersterem nach kurzer Zeit rothbraun, in letzterem graubraun.

Die genaue quantitative CO-Bestimmung in Luft ist schwierig und überhaupt nur dann ausführbar, wenn die CO-Mengen nicht gar zu klein sind (vergl. Sudakoff, Arch. f. Hyg. 5). Gruber (Arch. f. Hyg. **1**. 142) schätzt die Schädlichkeitsgrenze auf 0,02 bis 0,06% CO.

Der Nachweis von *Kohlenwasserstoffen* in der Luft wird entweder durch Verbrennung mittels CuO, Fresenius (Fr. 3. 399) oder qualitativ sehr scharf spektoroskopisch geführt (De Negri, Fr. **16**. 461), indem man Geissler'sche Röhren mit der von O, CO_2, CO befreiten Luft beschickt und durchschlagende Funken beobachtet.

Infolge der zum Theil durch Mikroben bewirkten Oxydation organischer Substanz (Humus) in den obersten Schichten der Erdrinde enthält die *Bodenluft* merklich weniger O und selbst in ungedüngtem Boden 20mal und mehr CO_2 als die freie Atmosphäre. Der O-Verlust erscheint jedoch nicht vollständig durch den CO_2-Zuwachs gedeckt, da ein Theil des O auch zur Verbrennung des H der Humussubstanz verbraucht wird. Die CO_2 der Bodenluft wird an durchsickerndes H_2O abgegeben, welches dadurch befähigt wird, unlösliche neutrale Karbonate als Bikarbonate su lösen und die Zersetzung von Silikaten energischer zu bewirken, als dies ohne Gegenwart von CO_2 der Fall wäre. Die Zusammensetzung der Bodenluft kann je nach der Beschaffenheit des Bodens und je nach der Kulturart innerhalb weiter Grenzen variiren,

wie die nachfolgenden Angaben von Boussingault und Lewy (A. ch. [3] 37. 5; J. pr. 58. 341) zeigen.

Bodenart	Kulturart	l Luft in 1000 l Boden	100 Vol. Luft enthalten		
			CO_2	O	N
Leichter Sandboden, frisch gedüngt	—	235	2,2	—	—
Leichter Sandboden, frisch gedüngt, kurz nach Regen .	—	—	9,7	10,3	79,3
Leichter Sandboden, lange vorher gedüngt	gelbe Rüben	232,4	0,9	19,5	79,6
Sehr sandiger Boden	Wein	282,4	1,1	19,7	79,2
Sandiger Boden mit viel Steinen	Wald	117,6	0,9	19,6	79,5
Lehmiger Untergrund des vorigen	—	70,6	0,5	—	—
Sandiger Untergrund des vorigen	—	88,2	0,2	—	—
Sandboden, lange zuvor gedüngt	Spargel	223,5	0,7	19,0	80,3
Sandboden, frisch gedüngt . .	„	—	0,8	19,4	79,8
Sandboden, vor 8 Tagen gedüngt	„	—	1,5	18,8	79,7
Grube mit Holzerde	—	420,6	3,6	16,4	80,0
Thoniger Muschelkalk, lange vorher gedüngt	Runkelrüben	235	0,9	19,7	79,4
Thoniger Muschelkalk, lange vorher gedüngt	Luzerne	220,6	0,8	20,0	79,2
Schwerer Thonboden	Topinambour	205,9	0,6	20,0	79,4
Fruchtbarer Boden, feucht . .	Wiese	161,8	1,8	19,4	79,8
Palmentreibhauserde	—	361,8	1,0	19,7	79,3
Palmentreibhauserde, 2 Tage vorher begossen	—	—	1,1	19,0	79,9

In ihrer jetzigen Zusammensetzung enthält die Atmosphäre der Erde, vom H_2O-Gehalte abgesehen, im Durchschnitte 79,03 Vol.-% = 76,85 Gew.-% N, 20,96 Vol.-% = 23,10 Gew.-% O und 0,03 Vol.-% = 0,05 Gew.-% CO_2. Die vorliegenden verlässlicheren Luftanalysen erstrecken sich über einen viel zu kurzen Zeitraum, um aus ihnen schliessen zu können, ob die Zusammensetzung der Luft einer stetigen Aenderung unterworfen ist oder nicht. Denn die Schwankungen der relativen Menge des O und des CO_2 würden selbst unter den ungünstigsten Voraussetzungen erst in Jahrtausenden einen merklichen Betrag erreichen. Bezüglich des O folgt dies aus folgender Schätzung. Die Dichte der Atmosphäre in jeder Höhe konstant und der auf der Erdoberfläche gleichgesetzt, ergibt sich ihr Vol. = 4,0299 Trillionen cbm und der darin enthaltene O = 804200 Billionen cbm. Bei einem jährlichen O-Verbrauch von 212 cbm für je einen erwachsenen Menschen und einer Gesammtzahl

von 1000 Millionen Menschen, würden von diesen in einem Jahre 212000 Millionen cbm O verbraucht werden. Rechnet man den O-Verbrauch durch die Thiere, durch Verbrennung, Verwesung und sonstige Oxydationen, allerdings willkürlich, neunmal so hoch, so ergibt sich der gesammte O-Verbrauch = 2120000 Millionen cbm, d. i. 0,00000263 der ganzen O-Menge in der Atmosphäre. In 1800 Jahren betrüge somit die Abnahme des O nur 0,1 Vol.-%. In Wirklichkeit wird der O-Verbrauch wenigstens theilweise, vielleicht aber auch ganz, durch den Assimilationsprozess der Pflanzen, durch welchen CO_2 und H_2O zu kohlenstoffreicheren und sauerstoffärmeren organischen Verbindungen unter Abscheidung von freiem O reduzirt werden, kompensirt. Wenn demnach stetige Veränderungen in dem O-Gehalte der Atmosphäre vorkommen, so sind sie relativ genommen viel zu klein, um durch die uns jetzt zu Gebote stehenden analytischen Methoden auch nach Hunderten von Jahren wahrgenommen werden zu können.

Dass die Atmosphäre in weit zurückliegender Zeit unvergleichlich mehr CO_2 und H_2O enthalten haben muss als jetzt, ergibt die einfache Ueberlegung, dass sämmtlicher jetzt auf der Erde im Pflanzen-, Thier- und Mineralreiche vorhandene C zu einer Zeit, wo infolge der hohen T. des Erdballs organisches Leben ausgeschlossen und auch die Bildung von Karbonaten unmöglich war, als CO_2 im Luftraume enthalten gewesen sein muss. Ob auch jetzt noch eine stetige Abnahme der atmosphärischen CO_2 stattfindet, lässt sich aus den vorliegenden CO_2-Bestimmungen nicht erschliessen. Sicher ist, dass ihre Menge nicht zunimmt wie dies der Fall sein müsste, wenn durch den animalischen Lebensprozess, durch Verwesung, langsame Oxydation, rasche Verbrennung von Kohlenstoffverbindungen und die vulkanische Thätigkeit bloss CO_2 erzeugt und nicht gleichzeitig durch das pflanzliche Leben und die Verwitterung von Silikaten u. s. w. verbraucht würde. Die gesammte jährliche Produktion von CO_2 zu 5 Billionen kg angesetzt, müsste sich ohne kompensirende Vorgänge der CO_2-Gehalt der Atmosphäre in ca. 600 Jahren verdoppeln, während es, wenn auch nicht erwiesen, doch wahrscheinlich ist, dass er entweder stationär bleibt oder eher sich vermindert. Vergl. Cook (Phil. Mag. [5] **14.** 387) und Le Conte (ibid. **15.** 46).

Zeisel.

Chlor.

Cl, AG. 35,37, MG. 70,74 entsprechend der Molekularformel Cl_2, W. 1, in den O-Verbindungen vielleicht 3, 5 und 7.

Geschichtliches. Cl wurde 1774 von Scheele (Opusc. **1.** 247) durch Einwirkung von HCl auf Braunstein gelegentlich seiner Studien über den letzteren zum erstenmale dargestellt und von ihm als dephlogistisirte Salzsäure angesehen. Scheele waren bereits die wesentlichen Eigenschaften des Elementes bekannt. Bertholet erklärte den Körper (Mém. de l'acad. de scienc. à Paris **1775.** 276, Gilb. **42.** 299) für eine sauerstoffreichere Verbindung des hypothetischen Elements Murium, während er die Salzsäure als sauerstoffärmere Verbindung desselben Grundstoffes ansah. Cl war nach ihm demnach oxygenirte Salzsäure. Die einfache Natur des Cl wurde rasch nacheinander von Gay-Lussac und Thénard als denkbar hingestellt (1809; Rech. physico-chimiques **2.** 93, Gilb. **35.** 8, Gay-Lussac, A. ch. **91.** 96, Schw. **14.** 79), von H. Davy (1810, Schw. **3.** 79, 93, 95, 205, 256; Gilb. **35.** 460; **36.** 188; **39.** 3; **43.** 90; **45.** 117), aber ganz entschieden ausgesprochen. Letzterer gab ihm den Namen Chlorine, wovon die jetzige Bezeichnungsweise eine Abkürzung ist. Für Davy war hauptsächlich die Unveränderlichkeit des Cl gegen C in der Glühhitze und weiterhin die Thatsache maassgebend, dass einige Metalloxyde, im Cl-Strome geglüht, gerade soviel O entwickeln, als sie enthalten. Berzelius (Gilb. **37.** 458; **38.** 217, 227; **42.** 288, 299) und selbst noch Schönbein hielten lange an der Zusammengesetztheit des Cl fest. Ersterer bezeichnete es als ein Salzsäure-Superoxydul, weil ihm die Eigenschaften einer Säure abgingen; vergl. Kopp (Gesch. d. Chemie, Braunschweig 1843 bis 1847. **3.** 356).

Vorkommen. Cl wird entsprechend seiner grossen Reaktivität in der Natur niemals im freien Zustande vorgefunden, dagegen findet es sich als HCl und in Form von Chloriden wie NaCl (Steinsalz), KCl (Sylvin), $KCl.MgCl_2 + 6H_2O$ (Carnallit), $PbCl_2$, Fe_2Cl_6, AgCl (Hornsilber), $Cu_2Cl(OH)_4$ (Atakamit), Pb_2OCl_2 (Hornblei) und andere Mineralien. Chlorverbindungen sind in allen natürlichen Wässern, selbst — allerdings in minimaler Menge — im Regenwasser (Kinch, Ch. N. **54.** 294; Gilbert und Warington, Soc. **51.** 92), in allen Pflanzenarten (Nolte, B. **1880.** 197), im Blute, dem Fleischsaft und in allen thierischen Sekreten vorgefunden worden.

Darstellung. *A. Laboratoriumsmethoden.* 1. Durch Erhitzen von erbsengrossen Stücken von MnO_2 mit konz. HCl (Scheele). MnO_2 löst sich in kalter HCl zu einer grünbraunen Flüss., in welcher Forchhammer (1821) die Lsg. eines Mangansesqui-, Nikles (J. **1865.** 224) und Fischer (J. **1878.** 277) eines Mangantetrachlorids sahen, das sich in der Hitze zu $MnCl_2$ und Cl_2 zersetzen sollte: a) $MnO_2 + 4HCl = MnCl_4 + 2H_2O$; b) $MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2$. Thatsächlich entfärbt sich die dunkle Flüss. nach Abgiessen vom ungelösten MnO_2 und Kochen, indem Cl entweicht und $MnCl_2$ zurückbleibt. Nach Berthelot (C. r. **91.** 251) ist zur Bildung der braunen Verbindung nicht bloss $MnCl_2$ und Cl_2, sondern auch HCl nöthig; sie kann daher nicht $MnCl_4$ sein, sondern ist entweder $HCl_3 + nMnCl_2$ oder $MnCl_4 + nHCl$. Das entwickelte Cl wird durch Waschen mit H_2O allein nicht vollständig frei von HCl, wohl aber nach Stolba (Ber. d. k. böhm. Ges. d. Wiss. 7./11. 1873) durch konz. $CuSO_4$-Lsg. oder noch besser (D. **211.** 323), indem man es erst durch eine Röhre mit trockenem $CuSO_4$ oder Chlorkalk und dann durch H_2O leitet. Chlorkalk könnte jedoch Verunreinigung mit unterchloriger Säure bewirken (Michaelis, Braunschweig 1878, I. 272). Mohr (Komment. z. preuss. Pharmakopoe, daselbst, **1858.** 98) lässt das Gas über MnO_2 streichen, welches die HCl zersetzt. Durch Karbonate im Braunstein kann das Cl CO_2-haltig werden, was vermieden wird, wenn man das MnO_2 vorher mit verd. HNO_3 auskocht und mit H_2O auswäscht. Um das Cl der HCl vollständig auszunützen, setzt man auf je 2 Thle. HCl vom SG. 1,13 bis 1,14 und 1 Thl. Braunstein 1 Thl. konz. H_2SO_4 zu, die mit ebensoviel H_2O verd. ist: $MnO_2 + 2HCl + H_2SO_4 = MnSO_4 + Cl_2 + 2H_2O$. Einen regelmässigeren Strom erhält man, wenn ein Gemenge von 4 Thln. NaCl und 3 Thln. Braunstein, beide als Pulver gemengt, mit 8 Thln. H_2SO_4, die mit 0,5 Vol. H_2O verd. ist, erh., am besten auf dem Wasserbade, um das Springen des Kolbens zu vermeiden: $MnO_2 + 2NaCl + 3H_2SO_4 = MnSO_4 + 2NaHSO_4 + Cl_2 + 2H_2O$. Reinigung wie oben. Trocknung durch konz. H_2SO_4. Bedient man sich zur Cl-Entwickelung eines Kochkolbens mit doppelt durchbohrtem Stopfen, Sicherheitstrichter und Gasableitungsrohr, so kann die Gasentwickelung nur durch Abgiessen der Säure, bezw. Erkaltenlassen des Kolbeninhaltes sistirt werden. Der Vorschlag de Koninck's (Fr. **1878.** 181), MnO_2 in Stücken und einen Kipp'schen Apparat anzuwenden, der bis zur Tubulatur in ein grosses Wasserbad eingestellt und behufs Cl-Entwickelung nach Beschickung mit verd. HCl erw. wird, soll die Darstellung zu einer in jedem Momente unterbrechbaren machen, hat aber anscheinend sich nicht Eingang zu verschaffen vermocht. Später (Z. f. ang. Ch. **1888.** 507) empfiehlt de Koninck gasförmigen HCl von unten auf durch ein Rohr mit gekörntem MnO_2 zu leiten. Für Darstellung von Cl aus MnO_2 und HCl gibt Klason (B. **1890.** 572) einen dem Kipp'schen ähnlichen Apparat an. Zur Entwickelung aus NaCl, MnO_2 und H_2SO_4 ist nach ihm das beste Verhältniss: 5 Thle. Braunstein von 90 %, 11 Thle. NaCl und 14 Thle. konz. H_2SO_4, mit dem gleichen Vol. H_2O verd.; man erhält so 95 % der theoretischen Menge Cl. Die Reaktion wird erst vollständig, wenn H_2O ganz ausgeschlossen ist und kein $MnSO_4$ in Lsg. bleibt. Cl aus MnO_2, HCl und konz. H_2SO_4 zu entwickeln, ist nach ihm unzweckmässig.

2. Durch Einwirkung von HCl auf Chlorkalk: $Ca(OCl)_2 + 4HCl$

$= CaCl_2 + 2Cl_2 + 2H_2O$. Dieses Verfahren, schon vorher von Orlowski (Fr. **1872**. 38), Mermet (Bl. [2] **21**. 541) und Kämmerer (B. **1876**. 1548) angewendet, wurde von Cl. Winkler (B. **20**. 184; **22**. 1076) für den Kipp'schen Apparat anwendbar gemacht, indem er (4 Th.) Chlorkalk, mit (1 Th.) Gyps zu Würfeln geformt, in derselben Weise verwendete, wie man bei der CO_2-Entwickelung Marmorstücke im Kipp-schen Apparate gebraucht. Um das Eintreten von HCl in die mittlere Kugel bei geschlossenem Hahne infolge Cl-Absorption zu verhüten, empfiehlt er, vor dem Unterbrechen der Gasentwickelung Luft einzublasen. Thiele (A. **253**. 239) und Klason (l. c.) formen den Chlorkalk ohne Gyps durch blosses Pressen und ersterer bemerkt, dass das aus $Ca(OCl)_2$ entwickelte Cl immer O enthält. Sonstige Bildungsweisen des Cl sind als Darstellungsmethoden in Laboratorien nicht gebräuchlich.

B. Technische Methoden. Von vielen in Vorschlag gebrachten Methoden haben sich nur wenige in der Industrie wirklich eingebürgert. 1. Verfahren von Weldon. Braunstein liefert, mit HCl erw., $MnCl_2$ und Cl. Weldon macht das Mn des $MnCl_2$ für die Cl-Bereitung wieder nutzbar, indem er der Manganchlorürlauge Kalkmilch hinzufügt, und zwar mehr, als zur Fällung von $Mn(OH)_2$ nöthig ist, und einen heissen Luftstrom durchleitet. Hierdurch entsteht Calciummanganit, $CaMnO_3$, oder, was vortheilhafter ist, unter geeigneten Bedingungen saures Calciummanganit, $Ca(HMnO_3)_2$ nach: $Ca(OH)_2 + Mn(OH)_2 + O = Ca MnO_3 + 2H_2O$ oder $Ca(OH)_2 + 2Mn(OH)_2 + O_2 = Ca(HMnO_3)_2 + 2H_2O$. Das Calciummanganit (Weldon-Schlamm) liefert mit HCl Cl, $CaCl_2$ und $MnCl_2$, welch Letzteres, so oft es entsteht, immer wieder dem Weldon-schen Regenerationsverfahren unterworfen wird. Saures Manganit verbraucht für dieselbe Menge Cl selbstverständlich weniger HCl als neutrales: $CaMnO_3 + 6HCl = CaCl_2 + MnCl_2 + 3H_2O + Cl_2$; $Ca(HMnO_3)_2 + 10HCl = CaCl_2 + 2MnCl_2 + 6H_2O + 2Cl_2$. Das ins $CaCl_2$ übergehende Cl der HCl, d. i. 66 % des Gesammtchlors, ist für die Chlorgewinnung verloren. Die Anwendung von Magnesia an Stelle des Kalks ermöglichte jedoch 62 % des in der HCl enthaltenen Cl nutzbar zu machen. Nach diesem verbesserten Verfahren entsteht Magnesiummanganit, welches Cl, $MnCl_2$ und $MgCl_2$ liefert. Die Lauge wird verdampft und gibt, sowie die Konzentration einen gewissen Grad erreicht hat, infolge der Wechselwirkung von H_2O und $MgCl_2$ HCl, die kondensirt, und ein Gemenge von $MnCl_2$ und Magnesiumoxychlorid, Mg_2OCl_2, welches im trockenen Luftstrome weiter erhitzt wird. Dabei entweicht, mit viel Luft verd., freies Cl, das in Absorptionsthürmen von Kalkmilch aufgenommen wird, und wird wieder Magnesiummanganit gebildet. Der hierbei entstandene Chlorkalk wird durch jene HCl, die beim Abdampfen der Mangan-Magnesiumsalzlauge gewonnen wurde, zersetzt, wodurch man konz. Cl gewinnt. Verloren geht nur jenes Cl, welches bei der Umwandlung des Kalks in Chlorkalk $CaCl_2$ bildete. (Mylius in A. W. Hofmann's Entw. d. chem. Industrie, Braunschweig 1875. **1**. 107 bis 143.) Bezüglich des Weldon-Prozesses vergleiche auch: Weldon (J. **1867**. 911; **1869**. 1031; **1871**. 1009; B. **1870**. 873; D. **198**. 227; J. Pharm. [4] **12**. 45, Ch. C. **1870**. 76; Ch. N. **22**. 145); E. Kopp (Monit. scientif. **1870**. 115); Wagner und Schenk (W. J. **1869**. 182); Weldon (D. **201**. 354); Lemoine (Ann. min. [7]

3. 5); Weldon (Monit. scientif. [3] **4.** 891; B. **1882.** 398; D. **245.** 24); Weldon und Strype (B. **1882.** 90); Jezler (D. **239.** 74; J. **1880.** 1274; J. **1879.** 1103); Post (B. **1881.** 2061); Lunge (D. **242.** 371). Als Vorläufer des Weldon-Verfahrens kann das von Dunlop angegebene und zuerst von Tennant in Glasgow angewendete Verfahren betrachtet werden: $MnCl_2$ wird durch Zusatz von $CaCO_3$ zu seiner Lsg. in $MnCO_3$ und dieses durch längeres Erhitzen auf 300 bis 400° im Luftstrome in $Mn_3O_5 = Mn_2O_3.MnO_2$ (Reissig, A. **103.** 127) und CO_2 übergeführt. Clemm ersetzt das $CaCO_3$ durch $MgCO_3$ und gewinnt aus dem dabei entstehenden $MgCl_2$ durch überhitzten Wasserdampf verwerthbare HCl.

2. Einwirkung einer „Kontaktsubstanz" auf ein Gemenge von HCl-Gas und Luft in der Hitze: $2HCl + O = H_2O + Cl_2$. Das Verfahren wurde im Prinzipe zuerst von Oxland 1847 (A. **60.** 192) angegeben, von Weldon (B. **1872.** 341) und Henderson (B. **1872.** 650) modifizirt und schliesslich von Deacon, nach welchem es jetzt allgemein benannt wird, in eine für die Praxis brauchbare Form gebracht (Ch. N. [1870] **22.** 157; D. **198.** 540; **200.** 398; A. **162.** 343; B. **1875.** 2, 1552; vergl. ibid. 15, 27, Lunge). Oxland leitet ein Gemenge von Luft und HCl über rothglühende Ziegelsteine und befreit das austretende Gas — Cl, HCl, N, H_2O — durch Waschen mit H_2O von HCl. Das Verfahren ist in dieser Form nur wenig ergiebig. Um die Ausbeute an Cl zu steigern, wandte daher Weldon poröse, feuerbeständige Körper an, auf denen Pt niedergeschlagen war, und bediente sich Henderson einer aus wenig Thon und viel Fe_2O_3 bestehenden Kontaktmasse. Nach Deacon streicht ein Gemenge von 5 Vol. Luft und 4 Vol. HCl-Gas durch Röhren, die mit seinem auf Pfefferkorngrösse zerkleinerten Kontaktkörper gefüllt und auf 370 bis 400° erh. sind. Der Kontaktkörper besteht aus mit gesättigter $CuSO_4$-Lsg. getränkten Ziegelstücken (Deacon, Engineering **1870.** 316; D. **200.** 398; Soc. [2] **10.** 725; A. **162.** 343; vergl. auch Glaser, J. **1872.** 971; Grüneberg und Hasenclever, D. **206.** 243; Hasenclever, B. **1874.** 2; **1876.** 1070; D. **211.** 45; Jurisch, D. **221.** 356; Lunge, D. **215.** 141; Lang, Bl. [2] **20.** 2; Lalande und Prudhomme, Bl. [2] **20.** 74; Guérout, Monit. scientif. [3] **4.** 804; Hasenclever, D. **222.** 253; Odling, Ch. N. **23.** 210; D. **200.** 407). Der Mechanismus des Deacon'schen Prozesses ist nicht vollkommen aufgeklärt. Nach Lalande und Prudhomme wird das Alkali des Thons durch HCl in Chlorid übergeführt, aus welchem O Cl freimacht und Alkalioxyde bildet, die durch HCl in Chloride zurückverwandelt, in derselben Weise wieder zersetzt werden: a) $2KCl + O = K_2O + Cl_2$; b) $K_2O + 2HCl = 2KCl + H_2O$. Diese Erklärung berücksichtigt nicht den auffallend starken Effekt, den die Gegenwart von $CuSO_4$ auf die Menge des entstehenden Cl hervorruft. Ueberdies geben Lalande und Prudhomme an, dass auch ohne $CuSO_4$ um so mehr Cl entsteht, je mehr Fe in dem Kontaktkörper enthalten ist. Hensgen (B. **1876.** 1676) erklärt die Bildung des Cl nach dem Deacon'schen Verfahren durch Oxydation einer durch Addition von $CuSO_4$ und 2HCl entstehenden intermediären Verbindung. Nach Wislicenus (N. Arch. ph. nat. [2] **48.** 54) wird Kupfervitriol, $CuSO_4.H_2O = Cu{<}^{OH}_{O.SO_2.OH}$, durch HCl in $Cu{<}^{Cl}_{O.SO_2.OH}$ umgewandelt, welche Ver-

bindung in höherer Temperatur in $HO.SO_2.O\text{-}Cu\text{-}Cu\text{-}O.SO_2.OH$ und Cl_2 übergeht; aus dem Sulfat $Cu_2(OSO_2OH)_2$ wird durch HCl und O einestheils $Cu<^{Cl}_{O.SO_2.OH}$ zurückgebildet, andrerseits entsteht $Cu<^{OH}_{O.SO_2.OH}$, welches durch HCl weiterhin zu $Cu<^{Cl}_{O.SO_2.OH}$ regenerirt wird. Nun beginnt der Prozess von Neuem.

Nach Thomsen (B. **1870**. 955) verläuft die Reaktion: $2HCl + O = H_2O + Cl_2$ unter den Bedingungen des Deacon'schen Verfahrens mit positiver Wärmetönung; denn die Zersetzung von 2HCl ergibt —44002 cal., die Bildung von dampfförmigem H_2O hingegen +56888 cal. Bei der Einwirkung von Cl_2 auf flüss. H_2O (im Sonnenlichte) findet die entgegengesetzte Reaktion statt, indem 2HCl und O entstehen, und zwar gleichfalls unter Wärmeentwickelung, da der die Zersetzung des flüss. H_2O begleitenden Wärmetönung von — 68360 cal. die um die Lösungswärme vermehrte Bildungswärme von 2HCl = + 78630 cal. gegenübersteht.

Das Deacon'sche Verfahren hat den an dasselbe geknüpften Erwartungen nicht entsprochen. Denn abgesehen davon, dass es an die Einhaltung eines engen Temperaturintervalls gebunden ist, wird die Kontaktsubstanz verhältnissmässig bald unwirksam infolge Umhüllung mit indifferenten Verbindungen, namentlich Eisen und Aluminiumsulfat und Verflüchtigung von $CuCl_2$, die bei Gegenwart von $AsCl_3$, $SbCl_5$, Al_2Cl_6 schon bei 400° merklich ist. Sehr störend ist auch die Gegenwart freier H_2SO_4 in der HCl zufolge der Reaktionen: a) $H_2SO_4 = H_2O + O + SO_2$; b) $SO_2 + Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$ (Jurisch, Hasenclever). Zu Beginn der Verwendung liefern 120 Thle. Thonkugeln mit 1% Cu das Cl für 600 Thle. Chlorkalk (Jurisch).

3. Glühen eines Gemenges von 2 Mol. $MgCl_2$ und 1 Mol. MnO_2 nach: $2MgCl_2 + MnO_2 = 2MgO + MnCl_2 + Cl_2$, Binks und Maquenne (Polyt. Centr. **1862**. 1659) oder was wesentlich dasselbe ist: $2MgSO_4 + MnO_2 + 4NaCl = 2Na_2SO_4 + 2MgO + MnCl_2 + Cl_2$, Ramon de Luna (C. r. **1855**. Nr. 9, D. **138**. 238). Hierher gehört auch das Verfahren von Taquet (D. **256**. 274): $CaCl_2 + MnO_2 + 2SiO_2$, zur Rothglut erh., $= Cl_2 + CaSiO_3 + MnSiO_3$; ferner die Methode von Townsend (Ch. Z. **1881**. 181), ein Gemenge von $MgCl_2$ mit 10% Mn_2O_3 im Luftstrome zu glühen und mit HCl zu regeneriren; Konther (Ch. C. **1888**. 134) setzt noch $CaCl_2$ zu.

4. SiO_2 und NaCl geben im Luftstrome erh. Cl und Na_2SiO_3 welches, im HCl-Strome geglüht, wieder in derselben Weise verwendbares NaCl und SiO_2 liefert; ähnlich verhält sich $CaCl_2 + SiO_2$, Lalande und Prudhomme (Bl. **1872**. 290; Ch. N. **26**. 304). Auf demselben Prinzipe beruht offenbar das Verfahren von Gorgeu (C. r. **102**. 1164), welcher bis auf einen Rest von 1% H_2O durch Kalciniren getrockneten Thon, mit NaCl gemengt, auf helle Kirschrothglut im Luftstrome erh. und so aus 31 Thln. NaCl + 79 Thln. Thon mit einem Gehalte von 33% Al_2O_3 50% der im NaCl enthaltenen Menge Cl erhält. Statt SiO_2 oder Thon wenden Hargreaves und Robinson Cr_2O_3, Mn_2O_3 und deren Salze an (B. **1872**. 1068).

5. Solvay (Chem. Ind. **1878**. 49) leitet über ein erh. Gemenge von $CaCl_2$, $MgCl_2$ und Thon Luft (vergl. Patbl. **9**. 710; B. **1885**. 308, 464 und D. **242**. 287) oder Luft und CO_2 (Patbl. **10**. 358).

6. Townsend (Chem. Ind. **1880**) glüht $MgSO_4 + 2NaCl + SiO_2$ im Luftstrome. Wilson (B. **1886**. 800) dampft $MgCl_2$-Lauge bei 149° ein, bis eine Probe beim Erkalten hart wird, und lässt die heisse Flüss. von einem Fe_2O_3, Al_2O_3 oder SiO_2 enthaltenden Körper oder dem wesentlich aus MgO bestehenden Rückstande einer früheren Operation aufsaugen und glüht nun im Luftstrome. Ebenso Schlösing (Patb. **9**. 820). Bezüglich zweckmässiger Zersetzungsapparate für Mg_2OCl_2 siehe Weldon (D. **256**. 368; **257**. 112). Nithack's Verfahren (B. **1885**. 765) ermöglicht Anwendung niedrigerer T. durch die Gegenwart von $MnCl_2$ oder Cr_2Cl_6; siehe auch Lunge (Z. ang. Ch. **1889**. 695). Die Methoden 5. und 6. gründen sich auf die kombinirten Reaktionen: $2\overset{II}{M}Cl_2 + O = \overset{II}{M}_2OCl_2 + Cl_2$ und $\overset{II}{M}_2OCl_2 + O = 2\overset{II}{M}O + Cl_2$, welche durch die Gegenwart von SiO_2 und Al_2O_3 infolge der Bildung von Silikaten und Aluminaten an Stelle der freien Oxyde erleichtert werden.

Auf derselben Grundlage beruht das Verfahren von Weldon und Pechiney, dem eine grosse Zukunft prognostizirt wird. Dewar (Journ. Soc. Chem. Industry **6**. 775) hat dasselbe, so wie es in Salindres versuchsweise durch 5 Monate zur Erzeugung von täglich einer Tonne Cl durchgeführt wurde, genauer beschrieben. MgO_2 oder Mg_2OCl_2, Letzteres aus dem Verfahren selbst herrührend, wird in HCl gelöst und etwas $CaCl_2$ zugesetzt, um vorhandenes $MgSO_4$ in Gyps umzuwandeln. Die Lösung wird eingedampft, bis der Rückstand die Zusammensetzung $MgCl_2 + 6H_2O$ besitzt, und mit 1,5 MG. MgO auf 1 MG. $MgCl_2$ verrührt, worauf die Masse unter freiwilliger starker Erwärmung innerhalb 20 Minuten zu Magnesiumoxychlorid mit ca. 35 % $MgCl_2$, 20 % MgO, 21 % H_2O und 4 % fremden Beimengungen erhärtet. Das Magnesiumoxychlorid wird auf Wallnussgrösse zerkleinert und gesiebt, wobei 20 % Staub abfallen, der wieder zu $MgCl_2$ verarbeitet wird. Das Mg_2OCl_2 wird mittels heisser Gase nach dem Gegenstromsysteme bei 250 bis 300° getrocknet, wobei H_2O und höchstens 8 % des in Arbeit genommenen Cl als HCl entweichen. Schliesslich wird ganz allmählich im Luftstrome höher, endlich bis über 1000° erh. Die dabei entstehenden Gase — Cl, HCl, O und N — werden kontinuirlich abgesaugt, durch Kondensation aus denselben wässerige HCl von 12° B. niedergeschlagen und das Cl durch Kalk absorbirt. Von 100 Thln. Cl der Charge erhält man 45 als freies Cl, 40 als HCl und 15 bleiben im Rückstande. Dieser wird abgekühlt und gesiebt. Das Pulver ist völlig zersetzt, die gröberen Theile — ca. $^1/_7$ des Ganzen — werden nochmals entwässert und geben beim Glühen in Luft noch Cl. Das Verfahren wird durch den Vorschlag von Pechiney, MgO durch das NH_4Cl der Ammoniaksodafabriken in $MgCl_2$ umzuwandeln, ergänzt sowie durch die von Chance angegebene Umwandlung von $CaCl_2$ in $MgCl_2$ durch gleichzeitige Einwirkung CO_2 und MgO. Vergl. Kingzett (Journ. Soc. Chem. Industry **7**. 300) und Eschellmann (Ch. Ind. **12**. 2, 25, 51). $MnCl_2$ verhält sich ähnlich wie $MgCl_2$; das entstehende MnO nimmt jedoch noch O auf zu MnO_2. Darauf gründet sich das Verfahren von Pechiney (D. **256**. 307), das durch folgende Reaktionen gegeben ist: $MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$ und $MnCl_2 + O_2 = MnO_2 + Cl_2$.

7. Pilter (Chem. Ind. **1878**. 398) kombinirt folgende Reaktionen: a) $2NaCl + PbO + H_2O = 2NaOH + PbCl_2$; b) $PbCl_2 + (NH_4)_2CO_3$

$= PbCO_3 + 2NH_4Cl$; c) $2NH_4Cl + MnO = MnCl_2 + 2NH_3 + H_2O$; d) $3MnCl_2 + 2O_2$ (d. h. in Luft geglüht) $= Mn_3O_4 + 3Cl_2$; e) $2Mn_3O_4 + S = 6MnO + SO_2$.

8. Mond (Ch. C. **1887**. 1419; vergl. ibid. 1066, sowie Mond und Eschellmann, Ch. C. **1888**. 1193) entnehmen das Cl dem beim Ammoniaksodaprozess entstehenden NH_4Cl, indem sie dasselbe in Glühhitze über NiO, CoO, FeO, MnO, Al_2O_3, CuO, MgO leiten und aus den so neben NH_3 entstandenen Chloriden durch Glühen im Luftstrome einerseits Cl gewinnen, andrerseits die Oxyde regeneriren, die wieder in gleicher Weise verwendet werden. Die O-reicheren Oxyde des Fe und Mn müssen vor der Ueberführung in Chloride zu den entsprechenden Monoxyden durch Generatorgas reduzirt werden. Statt NH_4Cl kann HCl und statt der Metalloxyde können die zugehörigen Borate, Phosphate oder Silicate verwendet werden, aus welchen neben den Metallchloriden die entsprechenden sauren Salze entstehen, um nach Verdrängung des Cl durch O wieder in neutrale Salze überzugehen. Aehnlich Weldon (D. **211**. 245; vergl. Patbl. **10**. 461).

9. Townsend (D. **221**. 93) leitet Luft und HCl bei 92 bis 150° über mit $MnCl_2 + MgCl_2$ getränkte Ziegel, während Reychler (Patbl. **11**. 333) eine ebensolche Mischung, der jedoch 1 bis 2 Mol. $MgSO_4$ zugesetzt werden, bis zur Dunkelrothglut erh., wobei HCl neben etwas Cl entweicht und aus dem Rückstande, der $MgO.Mn_2O_3$ enthält, durch HCl Cl und das ursprüngliche wieder zu verwendende Salzgemisch entsteht.

10. Vogel (D. **136**. 237; **162**. 448) und Laurent (D. **162**. 286) erh. ein Gemenge von entwässertem $CuCl_2$ und Sand bis 300°, wobei ca. 14 % Cl erhalten wird, behandeln den Rückstand mit H_2O, welches $CuCl_2$ aufnimmt und Cu_2Cl_2 ungelöst hinterlässt, wandeln das Letztere durch Liegenlassen an der Luft in ein Gemenge von $Cu(OH)_2$ und $CuCl_2$ oder in basisches Kupferchlorid um, das, durch HCl in $CuCl_2$ zurückgewandelt, wieder zur Chlorbereitung dient. Das Verfahren wurde von Mallet (C. r. **64**. 226; **66**. 349; D. **184**. 442; **188**. 194) vervollkommt. Hargreaves und Robinson (Ch. C. **1887**. 1419) leiten HCl und Luft über im Deacon-Hurter'schen Ofen erh. $CuCl_2$; HCl gewinnen sie durch Wechselwirkung von NaCl, SO_2, O und H_2O. Soc. Daguin u. Comp. (Patbl. **11**. 536) gewinnen Cl durch Erhitzen von NaCl, (KCl, $MgCl_2$), SO_2, O und H_2O in Gegenwart von $MnCl_2$, $FeCl_2$, Cu_2Cl_2, $SnCl_2$.

11. Oxydation von wässriger HCl durch chromsaure oder pyrochromsaure Salze und Regenerirung des Letzteren aus dem Rückstande durch Oxydation mit HNO_3 und Glühen: $2M_2CrO_4 + 16HCl = 4MCl + Cr_2Cl_6 + 3Cl_2 + 8H_2O$; $M_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2MCl + Cr_2Cl_6 + 7H_2O + 3Cl_2$, Mac Dougal und Rawson (Ch. G. **1849**. 288), Rogers und Schanks (Schrötter's österr. Ber. d. intern. Ausstell. London **1862**. 66). Aubertin leitet Luft und HCl bei Rothglut über $K_2Cr_2O_7$ (Bl. **1871**. 386). Gentele (D. **125**. 452) gewinnt aus trockenem chlorchromsaurem Kalium durch Erhitzen Cl und aus dem Rückstande durch Behandlung mit HCl wieder die ursprüngliche Verbindung.

12. Longmaid röstet Pyrit, mit NaCl gemengt, in regulirtem Luftstrome und erh. nach Beendigung der Bildung von H_2SO_4, wenn aller Pyrit in Eisensulfat übergegangen ist, stärker, wobei sich Cl entwickelt. Königs erh. aus NaCl, Pyrit, Fe_2O_3 und H_2O geformte

Ziegel in geeigneten Oefen im Luftstrome (B. **1871**. 839) und Macfarlane (D. **173**. 129) glüht eine Mischung von trockenem $FeSO_4$ und NaCl im Luftstrome. Kenyon und Svındells (Bl. **1873**. 480) rösten aus NaCl, S, Pyrit und $NaNO_3$ mit Beihülfe von H_2O geformte Briquetts. Bei allen diesen Verfahrungsarten beruht die schliessliche Bildung des Cl auf der Reaktion: $2NaCl + Fe_2(SO_4)_3 = Na_2SO_4 + 2FeSO_4 + Cl_2$. Das Ferrisulfat oder das entsprechende basische Salz entsteht durch Oxydation des Pyrit bezw. Eisenvitriols durch den O der Luft oder des zugesetzten Salpeters.

13. Nach Schlösing (C. r. **55**. 284; D. **166**. 197): $2HCl + 2HNO_3 + MnO_2 = Cl_2 + Mn(NO_3)_2 + 2H_2O$; das Mangannitrat gibt beim Erhitzen wieder MnO_2 und $2NO_2$, welch Letzteres, mit H_2O und O zusammengebracht, wieder HNO_3 regenerirt.

14. $2NaCl + 2NaNO_3 + 2H_2SO_4 = 2Na_2SO_4 + 2H_2O + 2NO_2 + Cl_2$, Dunlop (D. **151**. 48); das Cl wird durch konz. H_2SO_4 von NO_2 befreit und Letzteres zur Fabrikation von H_2SO_4 verwendet. Donald (Patbl. **9**. 842) leitet bei 0° HCl in ein Gemenge von konz. HNO_3 und H_2SO_4, absorbirt die neben Cl entstehenden Stickstoffoxyde theilweise durch verd. HNO_3, vollständig durch einen H_2SO_4-Scrubber und regenerirt aus ihnen durch Wasserdampf und Luft HNO_3.

15. Tessié du Mothay zersetzt ein rothglühendes Gemisch von MnO_2 und CaO durch übergeleiteten HCl zu Cl, H_2O, MnO und $CaCl_2$; $MnO + CaCl_2$ liefert im Luftstrome bei derselben T. $CaMnO_3$, und Cl_2; Letzteres, mit Luft und N verd. erhalten, wird in einen aus $Mn(OH)_2$ und $Ca(OH)_2$ bestehenden Schlamm geleitet, wie er durch Fällen von $MnCl_2$ mit überschüssigem Kalk gewonnen wird; man erhält dadurch MnO_2, $CaCl_2$ und Chlorkalk, welches Gemenge mit HCl konz. Cl entwickelt, indem es in $MnCl_2$ und $CaCl_2$ übergeht; $MnCl_2$ wird mit Kalk gefällt, die $CaCl_2$-Lauge abgelassen, das entstandene $Mn(OH)_2 + Ca(OH)_2$ mit verd. Cl oxydirt u. s. w. Das Verfahren gleicht bis zu einem gewissen Grade dem Weldon'schen (D. **205**. 356).

16. Berger Spence und Watt gewinnen (B. **1883**. 979) durch Elektrolyse von gesättigter NaCl-Lsg. in einer mit Thondiaphragma versehenen Zelle unter Anwendung von Kohleelektroden am + Pole Cl, am — Pole H und NaOH. Der H wird zum Betriebe der Dynamomaschinen und zum Abdampfen verwendet. Bezüglich Elektrolyse von NaCl-Lsgn. siehe auch Naudin und Bidet (Bl. [2] **40**. 2); Rotondi (G. **13**. 279) und Fischer (D. **256**. 26).

Eigenschaften. Cl ist unter gewöhnlichen Umständen ein grünlichgelbes Gas von eigenthümlichem Geruche, welches beim Einathmen zum Husten reizt und Brustbeklemmungen, selbst Blutspeien hervorruft. Nach Binz (Arch. f. exper. Patholog. und Pharmakolog. **13**. 139) wirkt es letal nicht als Herzgift, sondern infolge Lähmung des Athmungszentrums. Nach Lehmann (Arch. f. Hyg. **1887**. 231) bringt 1 ccm in 1 cbm Luft bei Thieren schon Reizerscheinungen, 10 ccm in 1 cbm dagegen schwere Lungenaffektionen und Blutungen hervor; auf Menschen wirkt Luft mit 0,00037 % Cl sehr heftig ein und 0,00018 % sind bereits sehr lästig. Als Schutz gegen die schädlichen Wirkungen des Gases wird Tabakrauchen, Inhalation von Wasserdampf, Alkohol- und Anilindunst, H_2S-haltiger Luft empfohlen. Cl wirkt anti-

septisch, Koch (Monit. scientif. [3] **12**. 423); Fischer und Proskauer (Ch. C. 1884. 222); Miquel (Monit. scientif. [3] **14**. 170); Frank (Ung. naturw. Ber. **1**. 314).

SG. gegen Luft = 2,47 (Thénard); 2,4482 (Bunsen); Ludwig (B. **1868**. 232) findet:

bei T. =	20°,	50°,	100°,	150°,	200°,
S.G. =	2,4807,	2,4783,	2,4685,	2,4609,	2,4502.

Jahn (A. W. **85**. II. 778; B. **1882**. 1238) findet SG. zwischen 20° und 200° = 2,4855 — 0,00017 T. Es gehorcht erst oberhalb 200° dem Mariotte'schen Gesetze. Aus dem von Stas bestimmten AG. 35,457 berechnet sich SG. = 2,45012. Nach V. und C. Meyer (B. **1879**. 1426) fängt das SG. des Cl oberhalb 620° an zu sinken und erlangt oberhalb 1200° einen bis zur erreichten höchsten T. 1567° konstanten Werth = 1,63, d. i. ⅔ des für Cl_2 berechneten. Die Bestimmung wurde nach dem Meyer'schen Luftverdrängungsverfahren in einem Porzellanapparate ausgeführt und das Cl in diesem selbst aus einer gewogenen Menge Platinchlorür, Pt_2Cl_4, durch die hohe T. erzeugt. Gegenüber der Behauptung von Seelheim (B. **1879**. 2067), dass das Vol. der verdrängten Luft von Meyer zu hoch, demnach das SG. zu niedrig gefunden wurde, weil im Apparate entsprechend einer Beobachtung von Troost und Hautefeuille (J. **1877**. 25) und eigenen Versuchen nicht bloss das Cl, sondern auch eine chlorärmere Platinverbindung im Dampfzustande auftrete, widerlegt V. Meyer (B. **1879**. 2202) durch die Angabe, dass er im Eimerchen das berechnete Pt fast ganz wiederfand, dass die Erhitzung des Pt_2Cl_4 nur wenige Sekunden gedauert und das Cl, einmal aus dem das Pt_2Cl_4 enthaltenden Gefässe entwichen, fast gar nicht mehr mit dem entstandenen Pt in Berührung kam, und dass daher von einer nennenswerthen Verflüchtigung von Pt in einer Cl-Atmosphäre, wie sie bei einer länger andauernden Berührung beider Substanzen bei hoher T. allerdings eintrete, bei seinem Versuche nicht die Rede sein könne. Spätere Versuche von Langer und V. Meyer (B. **1882**. 2769) haben ergeben, dass das für Cl aus Pt_2Cl_4 von V. und C. Meyer ermittelte SG. zu klein ist. Es beträgt bei 1400° 2,02 und ist demnach immerhin noch merklich kleiner als bei 1200°. Meyer nimmt daher an, dass das normale Chlor-Mol. Cl_2 oberhalb 1200° theilweise dissociirt auftrete. Für freies Chlorgas fand er sowohl in mit Luft verd. als auch im unverd. Zustande bei 1200° den Mittelwerth 2,61 gegenüber dem normalen SG. = 2,45 (B. **1880**. 399). Crafts (C. r. **90**. 183; B. **1883**. 457) fand das SG. des Cl auch bei den höchsten T. des Perrot'schen Ofens normal und meint (C. r. **98**. 1259), dass das abnorme Verhalten des Cl und anderer Gase bei sehr hohen T. nicht nothwendigerweise durch die Annahme einer Dissociation der Mol. zu At. zu erklären sei. Schon früher (C. r. **89**. 353) hatte Lieben auf die Möglichkeit hingewiesen, dass, wie viele Gase bei sehr hohen Drucken nicht mehr dem Mariotte'schen, so das Cl bei sehr hoher T. nicht mehr dem Gay-Lussac'schen Gesetze folge. Vergl. Brodie (Soc. **35**. 673; ferner J. **1867**. 29; **1868**. 6; **1876**. 9); W. Smith (Ch. N. **39**. 66, 123; **40**. 49, 69, 155, 225); Dunnington (Ch. N. **40**. 141, 213); Zühlin (A. **209**. 277); Friedel und Crafts (C. r. **107**. 301, 306).

Das Gas wird bei 15° durch einen Druck von 4 Atm., Faraday (Quart. J. of Sc. **15**. 71; Kastn., A. **1**. 89; Schw. **38**. 116, 301), bei 0° durch einen Druck von 6, bei 12,5° durch 8,5 Atm. (Niemann, Brandes Arch. **36**. 18) kondensirt. Unter gewöhnlichem Drucke verflüssigt es sich bei —35° und erstarrt auch bei —90° noch nicht (Niemann). Nach Olszewski (M. **5**. 127) erstarrt es bei —102°.

Flüss. Cl, nach Faraday eine dunkelgrüngelbe, nach Niemann eine reingelbe mit H_2O nicht mischbare Flüss. vom SG. 1,33 siedet unter 760 mm Druck bei 33,6°. Die kritische T. liegt nach Ladenburg (B. **1878**. 821) bei 148°, nach Dewar bei 141° (Ch. N. **51**. 27). Nach Knietzch (A. **259**. 100) ist flüssiges Cl gelb, in dickeren Schichten mit einem Stich ins Orange; im Absorptionsspectrum des flüssigen Cl erscheint Blau und Violett vollständig ausgelöscht, die übrigen Strahlen unverändert; Kritische T. = 140, SG. = 1,6583346 —0,002003753 (T.+80) —0,0000045596743(T.+80)^2; Tension in mm zwischen —33° und 0° = 760 + 32,9127 (T. + 33,6) + 0,810597 (T. + 33,6)^2, zwischen 0° und + 40°: 2781 + 82,30166 (T. + 33,6) + 1,5370293 (T. + 33,6)^2, zwischen + 40° und + 146°: 760 [11,5 + 0,192966 (T.—40) + 0,005365 (T. —40)^2]. Kritischer Druck nach Dewar (l. c.) = 83,9 Atm.

Die Verflüssigung wurde bewirkt: von Faraday (Phil. Trans. **1823**. 160, 198; Kast. Arch. **1**. 89; Schw. **116**. 38, 101; vergl. Biewend, J. pr. **15**. 440) und Senier und Low (Ch. N. **38**. 183), durch Erwärmen von möglichst trockenem Chlorhydrat (siehe dieses) im zugeschmolzenen Knierohr, dessen anderer zur Aufnahme des kondensirten Gases bestimmter Schenkel durch Eis oder Wasser gekühlt wurde, von Melsens (B. **1873**. 1267) in ähnlicher Weise durch Erhitzen von mit Cl gesättigter Kohle im Faraday'schen Λ-Rohre, von Niemann (Brandes Arch. **36**. 18) durch Wechselwirkung von MnO_2 und konz. HCl in demselben Rohre und ebenso von Mohr (A. **22**. 162) durch Erhitzen von saurem Kaliumsulfat, trockenem NaCl und MnO_2 bei gleichzeitiger Kühlung des leeren Schenkels mit Kochsalz-Eismischung und Trocknung des überdestillirenden Cl durch eine über dem Cl entwickelnden Gemische befindliche Schicht von wasserfreiem $CaCl_2$. Solche mit feuchtem flüss. Cl oder mit Chlorhydrat gefüllte Röhren sollen nicht lange dem Lichte ausgesetzt werden, da sich sonst der Druck innerhalb derselben infolge Zersetzung des H_2O durch Cl und Bildung von O in gefährlicher Weise steigern könnte. Auch Kern (Ch. N. **30**. 169) hat einen Apparat zur Verflüssigung des Cl angegeben.

Die spezifische Wärme des Cl beträgt nach Regnault (J. **1863**. 63) bei konstantem Drucke (c_p) 0,1210, bezogen auf die des Wassers = 1, nach Strecker (P A. [2] **13**. 20) ist c_p = 0,1155 und c_v das ist spezifische Wärme bei konstantem Vol. = 0,08731, $K = \frac{c_p}{c_v} = 1,323$. Die At.-Wärme des Cl, aus der spezifischen Wärme von $SbCl_3$ berechnet, beträgt bei +33° bis 0° 5,72, bei 0° bis —21° 5,62, bei —21° bis —77° 6,345, Pebal und Jahn (P. A. [2] **27**. 584). Der Ausdehnungskoeffizient des Cl zwischen 356,9 und 440° verhält sich zu dem der Luft wie 1,009 zu 1, Friedel und Crafts (C. r. **107**. 301 und 306).

Bei einer Schichtenlänge von 1,5 m und 4,68 m unter Anwendung von Drummond'schem Lichte erscheint das Absorptionsspectrum des

Gases bis D kontinuirlich; von da bis Violett, von dem der grösste Theil absorbirt ist, zeigt es ein System ungleichförmig vertheilter und ungleich intensiver Banden, Gernez (C. r. **74**. 660). Sie beginnen hinter b im Grün, erscheinen am schärfsten bei 1800 der Kirchhoff-schen Skala und erstrecken sich bis 2110 über F. hinaus. Vergl. Morren (C. r. **68**. 376). Davon verschieden ist nach Salet (A. ch. [4] **28**. 5) das Emissionsspectrum, erhalten beim Durchschlagen elektrischer Funken durch das in einer Geissler'schen Röhre enthaltene verd. Gas. Es zeigt ein aus vier Linien bestehendes Band von der beiläufigen Wellenlänge 6670, dann neun zum Theile auflösbare Linien und als letzte eine von der Wellenlänge 4130 (die Wellenlängen in $^1/_{10000000000}$ mm). Unter dem Einflusse eines starken Magnets wird das mittels Geisler'scher Röhren erzeugte Spectrum glänzender und linienreicher, Chautard (C. r. 79. 1123). Nach Ciamician wird das Emissionsspectrum mit zunehmendem Drucke immer mehr verwaschen, und macht sich immer mehr ein kontinuirlich erleuchteter Hintergrund bemerkbar (A. W. **77**. II. 839). Senier und Low (Ch. N. **38**. 133) vermochten weder bei einer 9 Fuss langen Schicht von gasförmigem Cl noch bei flüssigem, abgesehen von der durch die gelbe Farbe bedingten Absorption ein charakteristisches Absorptionsspectrum wahrzunehmen. Liveing und Dewar (Ch. N. **47**. 121) haben die ultraviolette Region des Cl-Absorptionsspectrums photographirt mit nur einer von N, 3580, bis T, 3020, reichenden Bande, die sich bei zunehmender Schichtendicke verbreitert. Das spezifische Brechungsvermögen des Gases, $\frac{n-1}{d}$ ist 0,279 bis 0,301, $\frac{n_\alpha-1}{d} = 0{,}2758$ (Hagen, P. A. **131**. 117), das Refraktionsäquivalent = 9,9 bis 10,7 (Gladstone **1870**. 250), nach Brühl (A. **203**. 1) 9,88, nach Hagen für die Wasserstofflinie α 9,79. Der Brechungsindex (n) des Gases 1,000772, des flüssigen Cl 1,367; der Ausdruck $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ ist für beide Aggregatzustände 0,169, wenn d = 2,47 für das Gas, 1,33 für das flüss. Cl, Bleckrode (Lond. R. Soc. Proc. **37**. 339). Nach Croullebois (A. ch. [4] **20**. 136) beträgt der mittlere Brechungsindex (N) für weisses Licht 1,000774, für die Strahlen C, E, G in derselben Reihenfolge: $N_C = 1{,}000699$, $N_E = 1{,}000792$, $N_G = 1{,}000840$ und das Brechungsvermögen $\Delta = \frac{N_G - N_C}{N_E - 1} = 0{,}178$ für Cl-Gas. Dechant findet für das flüssige Cl n = 1,385 (M. **5**. 615). Aus der Vol.-Vergrösserung, die nach Budde Cl unter dem Einflusse wärmeloser Lichtstrahlen von hoher Brechbarkeit zeigt (P. A. **144**. 213), schliesst er auf eine Dissociation des Mol. Cl_2 in 2Cl. Tyndall (P. A. **116**. 10) erklärt jedoch dieses Verhalten aus dem grossen Absorptionsvermögen des Cl gegen brechbarere Lichtstrahlen und sein geringes Emissionsvermögen für wenig brechbare Strahlen. Dies hat zur Folge, dass das Cl in der einen Kugel von Budde's Differentialthermoskop sich stärker bei Belichtung erw. und ausdehnt als die Luft unter gleichen Bedingungen in der anderen Kugel. Budde schloss sich später (P. A. Ergbd. **6**. 477) dieser Erklärung theilweise an, hält jedoch die Möglichkeit der von ihm früher angenommenen Dissociation des Cl-Mol. nicht für ganz ausgeschlossen. Roscoe und Schorlemmer (Ausf. Lehrb.,

Braunschweig 1877. I. 103) bestreiten nach eigenen Versuchen überhaupt die Richtigkeit der Beobachtung von Budde. Auch die Behauptung von Draper, dass belichtet gewesenes Cl sich mit H leichter verbinde als unbelichtetes (Phil. Mag. **47**. 327, 1857; **14**. 161) ist nach Versuchen von Bunsen und Roscoe (P. A. **100**. 481) unrichtig.

Die elektromotorische Kraft der Kombination Zn | Pd, Cl = 2,04 Daniell, von Pd | Pd, Cl = 0,76, D. von Zn | C, Cl = 1,97 D., von C | C, Cl = 0,69 D. von Zn | C, Cl, elektrolytisch dargestellt, = 2,19 D., Beetz (P. A. [2] 5. 1). Die elektromotorische Kraft von Pt in schwach Cl-haltiger HCl gegen reines Pt wächst mit der Zeit bis zu einem Maximum und nähert sich bei steigendem Cl-Gehalte der HCl asymptotisch dem Werthe 0,62 Daniell. Sie hängt nicht so sehr von der Menge des gelösten Cl als von der auf der Oberfläche des Pt kondensirten ab. Elektrolytisch erzeugtes Cl besitzt an der Platte, an der es entstanden, eine 1,7mal grössere elektromotorische Kraft als auf anderem Wege gebildetes, ist demnach letzterem gegenüber in ähnlicher Weise aktiv wie O_3 dem O_2 gegenüber (?), Macluso (Ber. d. sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig **1873**. 306). Als Ion kommt dem Cl im Vergleiche zum H die Beweglichkeit 0,19 zu (Kohlrausch, Göttinger Nachr. **1876**. 213). In atmosphärischer Luft verhält sich Cl diamagnetisch (Faraday, P. A. **73**. 276).

Cl wird von Holzkohle in beträchtlicher Menge absorbirt, indem 6780 cal. für 1 Atom aufgenommenen Cl entwickelt werden, Berthelot und Guntz (A. ch. [6] **7**. 138).

Chlorwasser (Aqua chlorata, A. chlori, A. oxymuriatica). In H_2O ist Cl lösl. und ertheilt ihm seine Farbe und Geruch. 1 Vol. H_2O absorbirt bei gewöhnlichem Drucke:

T.°	0,	10,	12,	30,	40,	50,	70
Vol. Cl	1,75 bis 1,8,	2,75,	2,55,	2,0—2,1,	1,55—1,6,	1,15—1,2,	0,6—0,65

(Pelouze, A. **46**. 203, 204).

T.°	0,	6,5,	8,	10,	17,	35,	50,	70,	100
Vol. Cl	1,43,	2,08,	3,04,	3,00,	2,37,	1,61,	1,19,	0,71,	0,15

(Gay-Lussac, A. **46**. 203, 204).

Das Maximum der Löslichkeit des Cl in H_2O liegt demnach zwischen 8 und 10°. Schönfeld findet (A. **93**. 26 und **95**. 8) den Absorptionskoeffizienten (α) zwischen 11 und 41,5° $= 3{,}0361 - 0{,}046169\,T + 0{,}0001107\,T^2$. Daraus berechnet sich das von 1 Vol. H_2O bei T.° absorbirte Vol. Cl (v):

T.°	v	T.°	v	T.°	v
10	2,5852	20	2,1565	30	1,7499
11	2,5413	21	2,1148	31	1,7104
12	2,4977	22	2,0734	32	1,6712
13	2,4543	23	2,0322	33	1,6322
14	2,4111	24	1,9912	34	1,5934
15	2,3681	25	1,9504	35	1,5550
16	2,3253	26	1,9094	36	1,5166
17	2,2828	27	1,8695	37	1,4785
18	2,2405	28	1,8295	38	1,4406
19	2,1984	29	1,7895	39	1,4029
				40	1,3655

Nach Wiedemann (P. A. [2] **17.** 349) ist $\alpha = a\left(1 - \frac{b}{a} T + \frac{c}{a} T^2\right)$ und $a = 3{,}0361$, $b = 46194 . 10^{-6}$, $c = 1107 . 10^{-7}$. Das Vol. des Cl ist bei 0° und 760 mm gemeint. Nach Bunsen (A. **93.** 1) ist α des Cl für $H_2O = 3{,}0361 - 0{,}046196\,T + 0{,}0001107\,T^2$ zwischen 0° und 40°. Nach Berthelot (C. r. **91.** 191 und A. ch. [5] **5.** 318) löst H_2O in einer Cl-Atmosphäre bei gewöhnlichem Drucke sofort sein 4faches. nach längerer Berührung mit dem Cl sein 6faches Vol. Als Grund dieser Schwankung sieht er die langsame Zersetzung des H_2O durch Cl und die gleichzeitige Bildung von Sauerstoffsäuren des Cl an. Die von ihm beobachtete Lösungswärme des Cl + 1500 bis + 3770 cal. für je 35,5 Thle. gelösten Cl übertrifft jedoch nicht bloss die Bildungswärme der unterchlorigen Säure ClOH in wässeriger Lsg., sondern auch die der Chlorsäure, $HClO_3$. Dies erklärt sich nach Berthelot durch die gleichzeitige Bildung von Wasserstofftrichlorid, HCl_3, dem eine beträchtlich höhere Bildungswärme als der unterchlorigen Säure und der Chlorsäure zukommt. Die Lösungswärme für 71 Thle. gelösten Cl beträgt nach Berthelot 3280 bis 7540 cal., nach Thomsen hingegen für Cl_2, gelöst in 18000 Thln. H_2O, 4870 cal. (B. **1873.** 710).

Zur Darstellung von Chlorwasser leitet man das gewaschene luftfreie Gas in den Bauch einer umgekehrten mit ausgekochtem und erkaltetem H_2O bis über die Einbiegung des Halses vollständig luftfrei angefüllten, langhalsigen Retorte, bis das unabsorbirte Cl anfängt, die Flüss. herauszudrängen, und befördert während des Einleitens die Absorption durch öfteres Rütteln. Das Gaszuleitungsrohr ist durch eine Kautschukverbindung mit dem Chlorentwickler beweglich zu verbinden (Liebig). Nach Mohr (Comment. z. preuss. Pharmak., Braunschweig 1850. **2.** 101) leitet man Cl in eine mit H_2O halb gefüllte Flasche, bis der Raum über der Flüss. sich mit dem grüngelben Gase gefüllt hat, schüttelt und leitet von Neuem ein, bis der Glasstopfen der Flasche nicht mehr hineingezogen wird. Während des Schüttelns wird das Gas in eine zweite Portion H_2O eingeleitet. Zur Darstellung im grösseren Maassstabe lässt man das Cl eine Reihe mit H_2O halbgefüllter Woulfescher Flaschen passiren. Einen Apparat zur geruchlosen Darstellung von Chlorwasser hat auch Hertel (Russ. Zeitschr. f. Pharm. **22.** 689) angegeben. Gutes Chlorwasser soll Geruch und Farbe des Cl besitzen und Lackmuspapier bleichen, ohne es vorher zu röthen. Es gefriert etwas unter 0°, ein 0,39%iges nach Bakhuis Roozeboom bei 0,19° zu chlorfreiem Eis und Krystallen von Chlorhydrat. Leitet man zwischen 11 und 38° ein Gemenge von Cl und H oder CO_2 durch H_2O, so nimmt dieses mehr Cl auf, als es nach dem Gesetze von Henry-Dalton sollte (Roscoe, A. **95.** 357). Im Lichte zersetzt sich Chlorwasser nach: $H_2O + Cl_2 = 2\,HCl + O$. Nach Bildung einer gewissen Menge HCl scheint die Zersetzung stille zu stehen. Chlorwasser muss daher vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Nach Pedler (Ch. N. **61.** 213) tritt unter dem Einflusse intensiven tropischen Sonnenlichtes nach monatelanger Belichtung in einer Lsg. von 1 Mol. Cl in 64 Mol. H_2O keine Zersetzung des H_2O ein. Bei dem Verhältnisse $Cl_2 : 88\,H_2O$ setzten sich 29 % des Cl mit H_2O um unter Bildung von O, HCl und einer geringen Menge einer Chlorsauerstoff-Verbindung. Bei $Cl_2 : 150\,H_2O$ wirken 50 % und bei $Cl_2 : 400\,H_2O$ 80 % des Cl auf das H_2O ein. Das bei 30 bis 32° gesättigte Chlorwasser mit $780\,H_2O : Cl_2$ wird in

direktem Sonnenlichte fast vollkommen nach: $Cl_2 + H_2O = 2HCl + O$ zersetzt und bildet nur eine geringe Menge $HClO_3$. In hellem zerstreutem Sonnenlichte an der Südseite eines Hauses bildet sich mehr unterchlorige Säure oder Chlorsäure als in direktem Lichte. In diffusem Tageslichte an der Nordseite eines Hauses wurde ein Theil des Cl in O-Verbindungen übergeführt, ohne dass sich O entwickelte. Chlorige Säure und H_2O_2 konnten nicht nachgewiesen werden. Der Vorschlag von Witwer (P. A. **94.** 597), die Zersetzung des Chlorwassers im Lichte zur Messung der chemischen Lichtwirkung zu benutzen, ist, wie Bunsen und Roscoe gezeigt haben, hauptsächlich darum nicht durchführbar, weil sich die Reaktion um so mehr verlangsamt, je mehr HCl schon gebildet worden ist (P. A. **96.** 373). Chlorwasser leitet nach Delarive den galvanischen Strom und liefert bei der Elektrolyse HCl und $HClO_3$.

Chlorhydrat, eine lose Verbindung von Cl und H_2O, wird gewöhnlich durch Einleiten von Cl in eisgekühltes H_2O dargestellt. Es wurde von Faraday (Quart. J. of Sc. **15.** 71; Kastn. Arch. **1.** 89) entdeckt und besitzt nach ihm die Zusammensetzung $Cl_2.10H_2O$ und nach Göpner die Konstitution $HCl.HOCl.9H_2O$ (B. **1875.** 287). Wäre diese Behauptung Göpner's richtig, was jedoch nicht erwiesen scheint (Schiff, B. 1875. 419), so würde Cl auf H_2O bei 0° gerade so wirken wie auf Metallhydroxyde: $2MOH + Cl_2 = MOCl + MCl + H_2O$. Maumené (Bl. [2] **39.** 397) will auch Hydrate der Zusammensetzung: $Cl_2.12H_2O$, $Cl_2.4H_2O$ und $Cl_2.7H_2O$ beobachtet haben. Nach Bakhuis Roozeboom ist das gewöhnliche Chlorhydrat $Cl_2.8H_2O$ (R. **3.** 29, 59, 73, 84).

Es bildet bei gewöhnlicher T. gelbe, bei —50° fast farblose kleine Krystalle, mitunter Nadeln oder Octaeder von SG. 1,2. In besonders schönen Krystallen, anscheinend regulären Octaedern, gewinnt man es nach Ditte (C. r. **95.** 1283), indem man Cl nach der Methode von Faraday verflüssigt und das Rohr, den mit flüss. Cl gefüllten Schenkel in Luft, den mit H_2O gefüllten in H_2O, in einem Raume von konstanter T. stehen lässt; die Kühlung durch das Wasserbad soll nur eine schwache sein. Isambert hat die Dissociationsspannung des Chlorhydrats bestimmt (C. r. **86.** 481):

T.	0°	2,3	3,6	5	5,7	5,9	6,6	7,2	7,6
Spannung	230 mm	375	400	481	530	574	571	595	644
T.	8°	8,8	9,1	9,5	10,1	11	11,7	12,9	14,5
Spannung	671 mm	772	776	793	832	950	1032	1245	1400

Die Zersetzungs-T. liegt nach Isambert's Bestimmungen demnach zwischen 8 und 8,8°. Etwas abweichende Werthe findet Bakhuis Roozeboom (l. c.):

T.	0°	4	8	9	14
Spannung	249 mm	398	620	701	1240

Nach ihm liegt der kritische Punkt der Zersetzung in offenen Gefässen bei 9,6°, in geschlossenen bei 28,7. Es folgt nach Bakhuis Roozeboom dem Gesetze von Debray, d. h. es besitzt eine konstante Dissociationsspannung, die bei gleicher T. unabhängig ist von der Menge des Hydrats, der Menge der Lsg. und dem Vol. des Gases. Die Lsg., welche neben dem Hydrate bei verschiedenen T. bestehen

kann, besitzt dieselbe Spannung wie das Hydrat; ihre Konzentration wächst mit der T. Die Bildung des Hydrats ist in jeder Lsg. möglich, die eine grössere Tension besitzt als das feste Hydrat bei gleicher T. In einem offenen Gefässe kann das Hydrat auch unterhalb des kritischen Punktes seiner Zersetzung, d. i. jener T. erhalten werden, bei der die Dissociationsspannung = 760 mm. Beim Chlorhydrate coincidirt dieser Punkt mit der T. des Maximums der Löslichkeit des Gases in H_2O. Die Lsg., die neben dem Hydrate bestehen kann, besitzt noch nicht die Zusammensetzung des Letzteren bei einer T., die der Verflüssigung des freien Cl entspricht. Eine Lsg. von Cl in H_2O, die neben dem Hydrate existiren kann, zeigt bei nachstehenden T. die untergeschriebene Tension und Chlormenge in Gewichtsprozenten:

T.	0°	6	12,5	20
Tension	249 mm	496	1050	—
Cl %	0,505	0,709	1,15	1,82

Zwischen den T. —10 und —0,24° und den Drucken 156 und 248 mm treten als Dissociationsprodukte festes H_2O und gasförmiges Cl, zwischen —0,24° und +28,7°, 248 mm und 6 Atm. flüssiges H_2O und gasförmiges Cl, oberhalb 28,7 und 6 Atm. flüssiges H_2O und flüssiges Cl auf. Nach Le Chatelier (C. r. 99. 1074) bringt der Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand bei der T. des Gleichgewichts keine wesentliche Aenderung in der Dampftension des Chlorhydrats mit sich und beträgt die Bildungswärme von flüssigem $Cl_2.10\,H_2O$ 28600, von festem 12000 cal., somit die Schmelzwärme 16600 cal.

Die Löslichkeit des Cl in wässriger HCl ist von Bertholet (C. r. 91. 191) untersucht worden. 1 l HCl von 38% HCl löst 7,3 g Cl, von 12% HCl 11 g Cl, von 3% HCl 6,5 g. Eine Mischung von HCl + 4,5 H_2O löst Cl unter einer Wärmeentwicklung von 4700 cal. für je 35,5 g gelösten Cl. Berthelot vermuthet die Bildung eines Perchlorids HCl_3.

Nach Demselben ist 1 l einer Lsg. von $CaCl_2$ in 15 H_2O bei 12° gesättigt durch 2,45 g Cl, von $MgCl_2$ in 15 H_2O durch 2,33 g, von $MnCl_2$ in 11 H_2O durch 2,00 g Cl. $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, Fe_2Cl_6, $CoCl_2$ verhindern bei niedriger T. die Bildung des Chlorhydrats und beeinflussen auch bei höherer ebenso wie andere Chloride die Löslichkeit des Cl in H_2O. LiCl und HCl vergrössern sie, Goodwin (B. 1882. 3039). Nach Kumpf (P. A. [2] B. 6. 276) sind die Löslichkeitskoeffizienten des Cl für NaCl-Lsg. nachstehender Konzentration und T. folgende:

NaCl-Gehalt 9,97 %

T.	7,9°	11,9	15,4	18,8	22,6
Lösl.-Koeff.	1,8115	1,5879	1,3684	1,2785	1,0081

NaCl-Gehalt 16,01 %

T.	6°	11,6	16,4	21,4	26,9
Lösl.-Koeff.	1,5866	1,2227	1,0121	0,8732	0,7017

NaCl-Gehalt 19,66 %

T.	0°	9,2	9,3	14,8	15,4	20,4	21,9
Lösl.-Koeff.	1,6978	1,2145	1,2068	0,9740	0,9511	0,7758	0,7385

Er weist nach, dass hierbei eine Bildung von Chlorsauerstoff-Verbindungen nicht stattfindet. Unterhalb der oben angeführten Anfangs-T. findet Abscheidung von Chlorhydrat statt. Sind die Lsgn. mit Cl gesättigt, so fällt beim weiteren Einleiten von Cl merklich NaCl heraus.

Nach Schulze (J. pr. [2] **24**. 168) nimmt Sulfurylchlorid (bei 0°?) sein 71faches Vol. und das 0,136fache seines Gewichtes an Cl auf, Chromylchlorid, CrO_2Cl_2; löst bei 760 mm bei 0° 0,70, bei —14° 1,24, bei —21° 2,31, bei —24° 3 AG. Cl auf, Bakhuis Roozeboom (R. **4**. 379).

Das *Atomgewicht* des Cl bestimmte Berzelius (P. A. 1826. **8**. 17; Berzelius, Lehrb. **3**. 1189) zu 35,396 durch Glühen des $KClO_3$, Marignac (J. pr. 184. **31**. 275) ebenso zu 35,356, durch Glühen von $KClO_4$ (J. pr. **31**. 276) zu 35,350 und 35,388, im Mittel 35,365, Pelouze durch Glühen von $KClO_3$ zu 35,376 (C. r. 1843. **15**. 959; A. **44**. 209; P. A. **58**. 171). Faget ebenso (1846, C. r. **22**. 224; A. ch. [3] **18**. 80) zu 35,38, Maumené ebenso (A. ch. [3] **18**. 41; A. **60**. 179) zu 35,20, Stas ebenso (Stas-Aronstein, Untersuchungen u. s. w. 249) zu 35,368 und 35,3803, im Mittel 35,374, Penny (Phil. Trans. 1839. **129**. I. 25) durch Glühen von $NaClO_3$ zu 35,36, Berzelius (1826. P. A. **8**. 17) aus dem Verhältniss von Ag zu AgCl: 35,26, Turner (Phil. Trans. **1829**. 297) ebenso: 35,347, Marignac (1842. A. **44**. 23) ebenso: 35,25, von ihm selbst als fehlerhaft bezeichnet. Derselbe fand 1843 (Berzelius, **3**. 1193) durch Umwandlung von Ag in AgCl 35,374, Maumené durch Reduktion von AgCl mittelst H (1846, A. ch. [3] **18**. 41) 35,246, Dumas (1859, A. ch. [3] **55**. 134; A. **113**. 21) durch Verbrennen von Ag in Cl 35,393, Stas 1860 ebenso (Stas-Aronstein, Untersuchungen u. s. w. 173) 35,3587, durch Umwandlung von Ag in AgCl auf nassem Wege 35,363, 35,364, 35,358, im Mittel 35,3605, Marignac (1843, Bibl. univ. Genève **46**. 356), durch Umwandlung von $AgClO_3$ in AgCl 35,351, Stas durch Reduktion von $AgClO_3$ durch schweflige Säure 35,377 (Stas-Aronstein, Unters. u. s. w. 213, 214). Bei dieser Zusammenstellung ist H = 1 gedacht. Clarke (Ch. N. 43. 242) berechnet das AG. des Cl für H = 1 zu 35,37 für O = 16 zu 35,451, van der Plaats (A. ch. [6] **7**. 499) aus der Stas'schen Synthese des AgCl und Analyse des $AgClO_3$ zu 35,456 ± 0,005 für O = 16.

Werthigkeit. Das Cl wird entsprechend der Zusammensetzung seiner H-Verbindung, HCl, gewöhnlich für einwerthig angesehen. Nach Barker (Am. Chemist. [2] **2**. 1) und Blomstrand (B. **1883**. 183) tritt es in den Oxyden und Sauerstoffsäuren auch 3-, 5- und 7werthig auf. Sollte die Verbindung HCl_3, wie Berthelot (siehe oben) behauptet, wirklich existiren, so würde auch diese zu Gunsten der Mehrwerthigkeit des Cl sprechen. Im Chlordioxyd, dessen Molekularformel ClO_2 von Pebal und Schacherl (A. **213**. 113) in konkludenter Weise nachgewiesen wurde, verlässt die Valenz des Cl anscheinend die ungerade Zahlenreihe, ähnlich wie dies beim N im NO der Fall ist.

Chemisches Verhalten. Cl ist eines der reaktivsten Elemente. Es verbindet sich direkt mit allen anderen Grundstoffen, ausgenommen O, N und C, deren Chlorverbindungen nur auf Umwegen erhalten werden können. Es ist demzufolge nicht im gewöhnlichen Sinne brennbar, wenn es auch auf viele Körper unter Feuererscheinung einwirkt, so auf P, gepulvertes As, Sb, Bi, Cu, Fe, im Lichte auf H. Letzterer brennt

darin mit bläulicher Flamme und umgekehrt auch Cl in H, wobei in beiden Fällen HCl entsteht. Das Bestreben des Cl sich mit H zu verbinden, wird durch die Wirkung des Lichtes unterstützt. Bei der Verbindung von Cl mit anderen Elementen ist Aehnliches nicht beobachtet worden. Auf der grossen Affinität des Cl zu H beruht die Fähigkeit desselben, anderen Verbindungen H zu entziehen, so im Lichte dem H_2O, wobei O, und organischen H-Verbindungen, wobei entweder mitunter unter Entflammung kohleähnliche Produkte, wie aus Acetylen oder erwärmtem Terpentinöl, oder Chlorsubstitutionsprodukte neben HCl entstehen. Die oxydirenden Wirkungen des Cl, die nur bei Gegenwart von H_2O hervortreten, sind durch die Zersetzung des letzteren entweder nach: $H_2O + Cl_2 = 2HCl + O$ oder nach: $3Cl_2 + 3H_2O = 5HCl + HClO_3$ oder nach: $3Cl_2 + 3H_2O = 3HCl + 3ClOH$ bedingt. Nimmt man mit Popper (A. 227. 167) eine der beiden letzten Reaktionsgleichungen als real an, was die Richtigkeit der ersten Gleichung nicht ausschliesst, dann würden nicht oder nicht bloss nascirender O, sondern auch Chlorsäure oder unterchlorige Säure als die eigentlich wirksamen Körper bei allen durch feuchtes Cl im Lichte bewirkten Oxydationen anzusehen sein. Auf einer Oxydationswirkung beruht auch die Bleichung vieler organischer Farbstoffe durch Cl. Bemerkenswerth ist, dass die Reaktivität des Cl gegenüber den Metallen durch die Abwesenheit von H_2O bedeutend herabgesetst wird. Trockenes Cl wirkt nicht auf Na bei dessen S., Wanklyn (Ch. N. 20. 271), ebensowenig auf unächtes Blattgold, Zn-Folie und Mg, nur langsam auf Ag, oberflächlich auf Bi; hingegen werden Sn, As, Sb, Hg von feuchtem und trockenem Cl anscheinend gleich rasch angegriffen; vollkommen blankes K überzieht sich in vollkommen trockenem Cl oberflächlich mit einer purpurfarbigen Schicht des von Rose beschriebenen Subchlorids und entzündet sich darin erst weit über seinem S., Cowper (Soc. 43. 153). Bei sehr niedriger T. ist Cl einigen Körpern gegenüber, auf die es sonst heftig einwirkt, indifferent. So lässt vermittelst starrer CO_2 verflüssigtes Cl P und Sb unverändert, Schrötter (C. r. 20. 193), und kann über letzterem sogar destillirt werden, ohne darauf einzuwirken, Dumas (C. r. 20. 293). K und Na behalten in flüssigem Cl bei -80^0 ihren metallischen Glanz, Donny und Mareska (C. r. 20. 817). Die Angabe Schrötter's bezüglich des P wird von Dumas sowie Donny und Mareska (l. c.) bestritten: P vereinigt sich selbst mit stark gekühltem flüssigem Cl unter Explosion, As entzündet sich damit; auch S, J und Br verbinden sich noch bei -90^0 mit Cl.

Die gegenseitige Verdrängung von Cl und O in ihren Verbindungen regelt sich nach Berthelot gemäss dem Prinzipe des Arbeitsmaximums (oder der grössten Wärmetönung, C. r. 86. und 87). Kommt in einem gegebenen Falle dem Oxyde eine grössere Bildungswärme zu als dem Chloride, so wird Cl durch O verdrängt, so beim PCl_3 und $SiCl_4$, beim $MgCl_2$ in der Glühhitze. Ist die Bildungswärme des Chlorids die grössere, so verdrängt Cl das O, wie dies bei den meisten Metalloxyden in der Hitze der Fall ist, z. B. bei PbO. Dass auch aus Metallchloriden das Cl durch O verdrängt werden kann, zeigt unter anderen der Fall: $MgCl_2 + O = MgO + Cl_2$ und mehrere andere.

Erkennung. Freies Cl ist leicht an seinem Geruche, der Farbe, den bleichenden Wirkungen, gegenüber Indigolsg. und anderen Farbstoffen und, wenn es in kleiner Menge vorhanden, an seiner Fähigkeit, aus lösl. Jodiden J abzuscheiden, demnach infolge von Bildung blauer Jodstärke Jodkaliumstärkekleister zu bläuen, zu erkennen. Diese Eigenschaft theilt es freilich mit einer grossen Zahl von anderen oxydirend wirkenden Substanzen. Die H- und Metallverbindungen des Cl setzen sich mit Silbernitrat zu AgCl um, das an seiner Unlöslichkeit in H_2O und in HNO_3 seiner weissen Farbe, käsigen Beschaffenheit, Lichtempfindlichkeit, Löslichkeit in selbst verd. NH_3 zu erkennen ist.

Anwendung. Freies Cl wird als Antisepticum und als Gegengift bei Vergiftungen durch H_2S verwendet. Für diese Zwecke erzeugt man es aus Chlorkalk, durch Besprengen desselben mit Essig oder indem man Chlorkalk der zersetzenden Wirkung der atmosphärischen CO_2 überlässt. Cl dient in der Industrie zum Bleichen, zur Darstellung der Salze der unterchlorigen Säure, namentlich des Chlorkalks, und der Chlorsäure, sowie organischer Cl-Verbindungen.

Chlor und Wasserstoff.

Chlorwasserstoff.

Wasserstoffchlorid, Hydrochlor, Hydrochlorsäure.

HCl, MG. 36,37, enthält in 100 Thln.: 97,25 Thle. Cl
und 2,75 Thle. H.

Geschichtliches. Den arabischen Alchemisten nur in Mischung mit HNO_3 als Königswasser bekannt, wie sie dies durch Dest. von Salpeter, Salmiak und Eisenvitriol erhielten, wurde die Verbindung zum ersten Male von Basilius Valentinus im 15. Jahrh. als Spiritus salis, Salzgeist, erwähnt. Er erhielt sie durch Dest. von $FeSO_4$ mit NaCl als wässerige Lsg. Im 17. Jahrh. stellte sie Glauber aus H_2SO_4 und NaCl dar. Stephen Hales erhielt sie als ein in H_2O lösl. Gas durch Einwirkung von H_2SO_4 auf Salmiak. Rein wurde sie zuerst von Priestley 1772 (Observations on different kinds of air, 1772. 3. 308) gewonnen. Sie wurde als eine Sauerstoffsäure des Muriums angesehen (Acidum muriaticum), bis Davy 1810 (siehe bei Cl) sie als H-Verbindung des Grundstoffes Cl erklärte.

Vorkommen. HCl findet sich in vulkanischen Exhalationen, gelöst in Wässern vulkanischen Ursprungs im freien Zustande, so in den Ausströmungen des Hekla (Bunsen, A. 62. 1) und des Vesuv (Palmieri, Incendio Vesuviano 1872), nach Diego-Franco im Betrage von 2 bis 3% (A. ch. 4. 30), im Rio Vinagro, der am Vulkan Purace in den Anden entspringt und tägl. 30000 kg HCl führt, da er 0,111% davon enthält (Boussingault) und in einer sauren Quelle am Vul-

kane Paramo de Ruiz in Neugranada, deren H_2O nach Lewy 0,88% HCl enthält. Hartley (Soc. 1876. **1**. 137) vermuthet in einer in einem Quarze eingeschlossenen Flüss. nach ihrem kritischen Punkte, 33,7°, verflüssigtes HCl-Gas. HCl ist ein normaler Bestandtheil des Magensaftes der Säugethiere und spielt bei der Verdauung eine wichtige Rolle. Nach Bödeker und Troschel (A. B. **1854**. 486) enthält der Magensaft des Hundes im Mittel 3%, der des Menschen nach Richet 0,05 bis 0,32% HCl im freien Zustande (B. **1877**. 729). Das Vorkommen in Form ihrer Salze, der Chloride, wurde bereits bei Cl erwähnt.

Bildung. 1. Gleiche Vol. Cl und H vereinigen sich ohne Vol.-Kontraktion bei 150° oder bei gewöhnlicher T. unter der Einwirkung des elektrischen Funkens, in Kontakt mit Platinschwamm oder Kohle (Berthelot, C. r. **99**. 7) oder im intensiven, chemisch wirksamen Lichte unter Lichterscheinung, Wärmeentwickelung und Detonation. Ein solches Gemenge wird Cl-Knallgas genannt. Die Vereinigung findet ohne Erwärmung im Dunkeln nicht statt, im zerstreuten Tageslichte allmählich und ohne Explosion und in dem Maasse rascher, als das Licht reicher ist an brechbareren Strahlen (Bunsen und Roscoe, Phil. Mag. [4] **11**. 482). Die Explosion des Cl-Knallgases wird ausser durch direktes Sonnenlicht, welches am wirksamsten ist, durch Magnesiumlicht (Lallemand, Bl. [2] **3**. 178) und durch das Licht des in NO brennenden CS_2 hervorgerufen (Hofmann, Einleitg. in die moderne Chemie. 5. Aufl. S. 55. Braunschweig 1871). Das Cl-Knallgas soll genau gleiche Vol. der Komponenten und keine Luft enthalten (Bunsen, J. **1857**. 37). Zur Erzeugung eines Gemenges von Cl und H, welches diesen Bedingungen entspricht, hat Roscoe (A. **96**. 357) einen Apparat angegeben, in welchem 30%ige HCl (im Dunkeln) mittelst 3 bis 4 Bunsenelementen und mit Kohleelektroden elektrolysirt wird. Das damit entwickelte Cl-Knallgas ist erst nach 2 bis 3 Stunden andauernder Elektrolyse brauchbar, da es zu Beginn derselben infolge der Absorption von Cl in HCl einen Ueberschuss von H und Luft aus der Säure enthält. Rosenfeld gewinnt (B. **20**. 1154) das Cl-Knallgas durch Elektrolyse einer mit NaCl gesättigten Mischung von gleichen Raumtheilen starker HCl und H_2O bei 100°. Roscoe (Proc. Manchester, Lit. and Phil. Soc. Febr. 1865), sowie Roscoe und Schorlemmer (Ausf. Lehrb., Braunschweig 1877. **1**. 110), ferner Schiff (B. **1877**. 2057) und Rosenfeld (P. A. **157**. 494) beschreiben auf die photochemische Synthese der HCl bezügliche Vorlesungsversuche. Vergl. auch Hofmann (Einleitg. in die mod. Chemie. 5. Aufl. S. 54 bis 57. Braunschweig 1871). Brennender H brennt in einer Cl-Atmosphäre mit grünlich gesäumter Flamme unter Bildung von HCl. Näheres über die Vereinigung von HCl unter der Einwirkung des Sonnenlichtes und künstlichen Lichtes ist zu finden bei Bunsen und Roscoe (P. A. **100**. 43, 481; **101**. 235), Draper (Phil. Mag. **23**. 388; **25**. 1), Bischof (Kastn. Arch. **1**. 443), Silliman (Sill. **3**. 343), Liebig (P. A. **84**. 181), Döbereiner (P. A. **85**. 189), Succow (P. A. **32**. 387), Drummond (P. A. **9**. 171), Brande (A. ch. **19**. 205), Schrötter (A. W. Anzeiger **1865**. 77), V. Meyer (B. **1883**).

2. Viele H-Verbindungen bilden mit Cl unter verschiedenen Umständen HCl, so das H_2O im Sonnenlichte oder in der Hitze neben O (siehe

bei Cl), in gleicher Weise viele Kohlenwasserstoffe und alle anderen H enthaltenden C-Verbindungen, zum Theil schon bei gewöhnlicher T., auch H_2S, HJ, HBr, aber nicht HFl.

3. Viele Chloride zersetzen sich mit H_2O bei gewöhnlicher T. — so die Cl-Verbindungen des S, Se, Te, N, P, Sb, Bi, B, Si und durchwegs die Säurechloride — oder in der Hitze, so viele von den Metallchloriden und Cl enthaltende C-Verbindungen. Auch andere H-Verbindungen erzeugen aus Cl-Verbindungen HCl, so PH_3 aus PCl_3, HJ aus organischen Chloriden, endlich auch oft H selbst, wenn er im nascirenden Zustande bei gewöhnlicher T. oder als freier H auf Chloride einwirkt.

4. Aus Metallchloriden wird durch stärkere, gegen HCl indifferente Säuren HCl in Freiheit gesetzt. Darauf beruht die gewöhnliche

Darstellung: a) $NaCl + H_2SO_4 = HCl + NaHSO_4$. Diese Reaktion zwischen festem NaCl und konz. H_2SO_4 vollzieht sich leicht bei gewöhnlicher T. oder gelindem Erhitzen. Bei starkem Erhitzen bis fast zum Glühen wirkt $NaHSO_4$, saures Natriumsulfat, auf ein zweites Mol. NaCl: b) $NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl$. Bei Darstellung des HCl im Laboratorium hält man die durch die Gleichung a gegebenen Mengenverhältnisse ein, während bei der mit der Sodafabrikation nach Leblanc verbundenen technischen Gewinnung 2 Mol. NaCl für je 1 Mol. H_2SO_4 genommen werden, um als Endprodukt der Reaktion neutrales Natriumsulfat zu erhalten. Um das Schäumen der Masse bei der Darstellung im Kleinen zu verhüten, empfiehlt sich ein Zusatz von circa $^1/_6$ Vol. H_2O zur konz. H_2SO_4 und gelindes Erwärmen (Fr. **1870**. 64). Einen regelmässigen Strom von HCl erhält man auch durch Eintropfen von konz. H_2SO_4 in rauchende wässerige HCl (P. W. Hofmann, B. **1868**. 272). Nur reine Materialien liefern das Gas frei von As.

Technische Gewinnung. 1. Vor Erfindung des Leblanc'schen Sodaprozesses wurde HCl nach: $2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$ in cylindrischen, in entsprechende Oefen eingesetzten Retorten entwickelt und behufs Gewinnung reiner wässeriger Lsg. durch eine Reihe hinter einander geschalteter „Bombonnes", zweihalsige Flaschen aus Steinzeug, die zur Hälfte mit H_2O gefüllt waren, geleitet. Das Leblanc'sche Verfahren erzeugt HCl als Nebenprodukt. Die Reaktion zwischen Kochsalz und H_2SO_4 verläuft im „Sulfatofen" in zwei Phasen. Die erste Einwirkung der Säure auf das Salz lässt man in einer durch die abziehenden Flammengase mässig hoch erhitzten gusseisernen Schale sich vollziehen, die in einer Abtheilung des Ofens steht, welche durch ein Rohr mit den Absorptionsapparaten in steter und mit einer im selben Ofen befindlichen Muffel durch einen Schieber nur dann in Verbindung steht, wenn man den Schaleninhalt in die Muffel überkrücken will. Die Einwirkung wird in der Muffel bei Glühhitze beendigt. Von der Muffel führt gleichfalls ein Rohr zu den Absorptionsapparaten. Früher hat man sich statt der Muffelöfen der Flammenöfen bedient, bei denen die Beschickung durch die Flamme, die darüber hinwegschlägt, unmittelbar erh. wird. Hierbei wird jedoch HCl mit den Flammengasen so stark verd., dass die vollständige Absorption desselben in H_2O sich sehr schwierig gestaltet. Zur Absorption ver-

wendet man nicht mehr Bombonnes, sondern aus getheertem Sandstein erbaute Thürme, zwei hinter einander bei Flammenofen- und bloss einen bei Muffelofenbetrieb, welche mit Koaksstücken gefüllt, von H_2O durchrieselt werden, während das Gas dem Wasserstrome entgegen von unten eintritt. Statt der Koaksfüllung dienen auch durchbrochene Gewölbe aus Backstein im Innern der Thürme. Bei der Erzeugung von Soda nach dem Solvay'schen Ammoniakverfahren geht das Cl des NaCl in NH_4Cl über, um bei der Regenerirung des NH_3 mittelst Kalk in $CaCl_2$ umgewandelt zu werden. Da aus diesem bis vor Kurzem sich HCl nicht in genügend einfacher und billiger Weise gewinnen liess, blieb in Bezug auf Erzeugung von HCl das Leblanc'sche Verfahren dem Solvay'schen überlegen. Es ist dies sogar das einzige Moment, welches den weiteren Bestand der Leblanc-Sodafabriken bisher ermöglicht hat. Die rationelle Darstellung von HCl aus $CaCl_2$ ist für die weitere Entwickelung des Solvay-Sodaprozesses von der allergrössten Wichtigkeit. Ein zweiter Gesichtspunkt bei der Ausarbeitung neuer technischer Methoden für Gewinnung von HCl ist in dem Bestreben gegeben, die ungeheure Menge von $MgCl_2$ in den Stassfurter Lagern der Industrie nutzbar zu machen. An Vorschlägen, die nach der einen oder anderen Richtung zielen, hat es nicht gefehlt.

2. So erhält man nach Solvay (D. **242**. 287) HCl, wenn man $CaCl_2$, mit SiO_2 — gefällt, Kieselguhr, Bergmehl (vergl. Solvay, D. **255**. 307) — oder kieselsäurereichem Thon gemischt, mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Statt blossen Chlorcalciums hatte er früher ein Gemenge von diesem und von $MgCl_2$ in derselben Weise zersetzt (Chem. Ind. **1878**. 49). Nach Lunge erhält man auf diese Weise aus einem Gemenge von $CaCl_2$ mit mehr als 1 Mol. SiO_2 63%, mit Feldspath 66%, mit Wasserdampf allein bei Rothglut 54%, bei heller Rothglut 60% der berechneten Menge an HCl (D. **242**. 157).

3. Man erhält aus dem Salmiak NH_4Cl der Ammoniaksodafabriken, indem man seine Dämpfe über erh. MgO streichen lässt, $MgCl_2$ und NH_3 und aus dem $MgCl_2$ durch Erh. im Wasserdampfstrome MgO und HCl (Deutsche Solvay-Werke, Patbl. **10**. 461).

4. Konther (Ch. C. **1888**. 134) führt die Zersetzung des $MgCl_2$ durch jenes H_2O herbei, welches zugesetztes $CaCl_2$ erst bei hoher T. verliert. Auch Eschellmann (Chem. Ind. **12**. 25, 51) zersetzt $MgCl_2$ durch H_2O. Ramdohr, Blumenthal und Comp. (B. **1882**. 2639) glühen $MgCl_2 + 6H_2O$ mit 4 bis 10% $MgCO_3$, wobei HCl entweicht und ein mehr oder weniger Cl-reiches Magnesiumoxychlorid zurückbleibt, das, mit H_2O unter Druck erh., wieder zu verwendendes $MgCl_2$ und MgO liefert.

5. Eschellmann (B. **1882**. 264) leitet über ein erhitztes Gemenge von $CaCl_2$ und $MgSO_4$ Wasserdampf: $CaCl_2 + MgSO_4 + H_2O = MgO.CaSO_4 + 2HCl$. Auch $MgCl_2 + CaSO_4$ bildet ein analoges basisches Magnesiumcalciumsulfat, während aus $CaCl_2 + CaSO_4$ die analoge Verbindung $CaO.CaSO_4$ nicht entsteht. Townsend (Chem. Ind. **1880**. 168) erh. $MgSO_4 + 2NaCl$ auf 210° im Wasserdampfstrome, wobei sich $MgCl_2$ bildet, das dann durch H_2O zersetzt wird. Wilson leitet über ein erhitztes Gemenge von $MgCl_2$ mit SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3 oder MgO. Wasserdampf (Chem. Soc. Ind. Journ. 5. 133; siehe auch bei Cl).

6. Gorgeu (C. r. **102.** 1164) zersetzt in der Glühhitze eine Mischung von NaCl und Thon mit Wasserdampf, Bolton (D. **260.** 235) eine solche von NaCl und $BaSO_4$ oder $SrSO_4$.

7. Witt (D. **260.** 231) erh. NH_4Cl mit syrupförmiger H_3PO_4 bis zur Austreibung des HCl und zerlegt das zurückbleibende saure Ammoniumphosphat durch stärkeres Erhitzen zu NH_3 und HPO_3, welche wieder benutzt werden.

8. Mond (Ch. C. **1887.** 1419) gewinnt durch Ueberleiten von NH_4Cl-Dampf über die Monoxyde des Ni, Co, Fe, Mn, Cu und Mg, sowie über Al_2O_3 die entsprechenden Chloride und NH_3 und zersetzt erstere durch überhitzten Wasserdampf zu den ursprünglichen Oxyden und HCl.

9. Nach Carey, Gaskell und Hurter soll HCl gewonnen werden nach: a) $(NH_4)_2SO_4 + Na_2SO_4 = 2NH_3 + 2NaHSO_4$, und b) $NaHSO_4 + NaCl = HCl + Na_2SO_4$.

Eigenschaften. HCl ist ein farbloses Gas von stechend saurem Geruche und infolge seiner Fähigkeit, sich mit dem in der Atmosphäre stets vorhandenen Wasserdampfe zu vereinigen, an der Luft rauchend. SG. 1,23 (Dalton), 1,255 (Buff), 1,247 (Biot und Arago), 1,25714 bei 5°, 1,26409 bei 17°, 1,25652 bei 100° (Halasz, Ung. naturw. Ber. **1.** 5), berechnet für O = 15,96 2,5976; bei der höchsten T. des Perrot'schen Ofens noch normal (Crafts, C. r. **90.** 309). Das Gas ist nach seiner Dichte selbst bei 1500° nicht (Crafts und F. Meyer, B. **1880.** 423), bei 1700° bereits merklich (Langer und V. Meyer, Pyrochemische Untersuchungen, Braunschweig 1885, S. 67) dissociirt. 1 l wiegt 1,6278 g bei 0° und 760 mm. Das Gas wurde von Faraday (A. ch. [3] **15.** 168) durch Abkühlung mittelst fester CO_2 und Aether und gleichzeitige Compression zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüss. verdichtet, welche nach Olszewski (M. **5.** 127) bei — 102° noch nicht erstarrt, bei — 115,7° zu einer weissen Krystallmasse gefriert, die bei — 112,5° zu schmelzen beginnt. Ihre kritische T. = 52,3° (Dewar, Ch. N. **51.** 27), 51,5 (Ansdell, J. **1882.** 110; vergl. Vincent und Chappuis, C. r. **100.** 1216; **101.** 427); ihr kritischer Druck = 86 Atm. (Dewar l. c.), 93 Atm. (Vincent und Chappuis l. c.). Ihre Tension im flüss. Zustande ist von Faraday (l. c.) bestimmt worden:

T.	— 73,33,	— 56,67,	— 51,11,	— 41,11,	— 30,00
Druck in Atm.	1,80,	4,02,	5,08,	7,40,	10,66
T.	— 17,78,	— 6,67,	— 1,11,	0,00,	+ 4,44
Druck in Atm.	15,04,	21,09,	25,33,	26,20,	30,67

Der flüss. HCl hat bei 10,5° nach Bleekrode (Lond. R. Soc. Proc. **37.** 339) ein SG. von 0,854, nach Ansdell (Lond. R. Soc. Proc. **39.** 117) bei:

T.	0°	7,5	11,67	15,85	22,7	33,0	41,6	47,8
SG.	0,908	0,873	0,854	0,835	0,808	0,748	0,678	0,619

Er greift Metalle, auf welche wässerige Salzsäure mit Leichtigkeit einwirkt, nicht an, so Zn, Mg, Fe, löst jedoch Al unter Entwicke-

lung von H. Auf Kalk und einige andere Oxyde, sowie Metallsulfide und Carbonate wirkt er nicht ein (Gore, Phil. Mag. [4] 29. 541).

Spezifische Wärme des Gases = 0,1852, die eines gleichen Gewichtes H_2O als 1 angenommen (Regnault, J. 1863. 83); Verhältniss zwischen spezifischer Wärme bei konstantem Drucke zu der bei konstantem Vol., bezogen auf die spezifische Wärme des H_2O = 1,39 (Strecker, P. A. [2] 17. 85), 1,398 (Müller, P. A. [2] 18. 94); Brechungsindex (n) des gasförmigen HCl bei 10,5° = 1,000449, daraus $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ = 0,185, n des flüssigen HCl bei 10,5° = 1,257, daraus $\frac{n^2-1}{n^2+2} = 0{,}190$ (Bleekrode, L. R. Soc. Proc. 37. 339). Refractionsäquivalent = 14,44 (Gladstone, Phil. Mag. [4] 36. 311). Verflüss. HCl ist ein schlechter Elektrizitätsleiter (Bleekrode, P. A. [2] 3. 161), leitet die Elektrizität nicht (Hittorf, P. A. [2] 4. 374).

HCl wirkt auf Pflanzen als Gift (Schröder, Landw. Versuchsstat. 24. 392), wirkt daher antiseptisch (Miquel, Monit. scientif. 14 170). 3,4 Vol. auf 1000 Luft rufen an Thieren lebensgefährliche Erkrankungen hervor; Menschen vertragen 0,05% HCl in der Luft nur kurze Zeit (Lehmann, Ch. Z. 12. 9).

Das Gas wird von Kohle absorbirt. Nach Saussure (Gilb. 47.) nimmt 1 Vol. Buchsbaumkohle bei 12° und 724 mm 85 Vol. HCl auf, nach Favre absorbirt 1 ccm = 1,57 g Kohle 165 ccm HCl unter Entwickelung von + 274 cal., woraus sich als Kondensationswärme für 1 Mol. HCl 10000 cal. berechnen, während die Lösungswärme nach Favre 17479 cal. beträgt (A. ch. [5] 1. 209). Die an Salzen, wie neutralem Natriumsulfat, Dinatriumphosphat und anderen beobachtete Absorptionsfähigkeit beruht nach Thomas (Ch. N. 37. 6) auf der Bildung von MCl und den sauren Salzen der betreffenden Säuren.

1 Vol. Alk. vom SG. 0,836 löst 327 Vol. HCl-Gas, und dehnt sich dabei auf 1·324 Vol. aus (Pierre, A. ch. [3] 31. 135). Auch andere organische Flüss., wie Methylalkohol, Eisessig, Aether, Hexan, Benzol, Xylol vermögen HCl zu lösen. Kablukoff (O. 4. 429) hat das elektrische Leitungsvermögen solcher Lsgn. untersucht. Das molekulare Leitungsvermögen einer normalen Lsg. von HCl in Aether = $50{,}10^{-6}$, ist bei Aether 5mal so gross als bei Xylol und nimmt mit wachsender Verdünnung ab. HCl + Alk. leitet 16mal schlechter als HCl + H_2O, 4mal schlechter als HCl + CH_3OH, 30mal besser als HCl + Isoamyl-Alk. Letztere Lsg. zeigt mit zunehmender Verdünnung abnehmendes Leitungsvermögen; Zusatz von 6% Alk. vermindert das Leitungsvermögen verd. wässeriger HCl um 20%; Zusatz von 50% Alk. um 0,66; Zusatz von weniger als 15% H_2O zu HCl + Alk. verändert das Leitungsvermögen nur wenig, HCl + 88% Alk. + 12% H_2O leitet 10mal schlechter als eine gleich konz. wässerige HCl.

Wässerige Chlorwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffhydrat, Salzsäure, Hydrochlorsäure. 1 Vol. H_2O löst bei 0° 505,1 Vol. = 43,09 Gew.-% HCl, bei gew. T. ca. 400 Vol. (Davy, Thomson), bei —12° 560 Vol., bei 0° 500 Vol., bei 20° 440 Vol. HCl (Berthelot, C. r. 76. 779); H_2O löst bei 10° 418 Vol. HCl und bildet

1,34 Vol. Lsg. vom SG. 1,21. Nach Roscoe und Ditmar (A. **112.** 328) löst 1 g H_2O bei 760 mm

bei T.°	0	4	10	20	30	40	50	60
g HCl	0,825	0,804	0,772	0,721	0,673	0,633	0,596	0,561

Die Löslichkeit von HCl in H_2O nimmt mit fallendem Drucke bei Weitem langsamer ab, als es nach dem Gesetze von Henry-Dalton der Fall sein sollte. 1 g H_2O absorbirt bei

p mm Druck	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1,0	1,3
g HCl	0,657	0,707	0,738	0,763	0,800	0,831	0,856	0,895

Nach Davy enthalten 100 Thle. Salzsäure von 25° und dem SG. d p g HCl:

d	1,21	1,20	1,19	1,18	1,17	1,16	1,15	1,14	1,13	1,12
p	42,43	40,80	38,38	36,36	34,32	32,32	30,30	28,28	26,26	24,24
d	1,11	1,10	1,09	1,08	1,07	1,06	1,05	1,04	1,03	1,01
p	22,22	20,20	18,18	16,16	14,14	12,12	10,10	8,08	6,06	2,02

Ure (Gmelin, 6. Aufl. **1.** 385) findet etwas abweichende Werthe:

d	1,212	1,210	1,205	1,199	1,195	1,190	1,185	1,180
p	42,9	42,4	41,2	39,8	39,0	37,9	36,8	35,7
d	1,175	1,171	1,166	1,161	1,157	1,152	1,143	1,134
p	34,7	33,9	33,0	32,0	31,2	30,2	28,8	26,6
d	1,125	1,116	1,108	1,100	1,091	1,083	1,075	1,067
p	24,8	23,1	21,5	19,9	18,1	16,5	15,0	13,4
d	1,060	1,052	1,044	1,036	1,029	1,022	1,014	1,007
p	12,0	10,4	8,9	7,3	5,8	4,5	2,9	1,5

Bestimmungen von Kolb (C. r. **74.** 737; D. 204, 322) ergaben p g HCl in 100 Thln. Salzsäure vom SG. = d_0 bei 0° und d_{15} bei 15°:

p	2,22	3,80	6,26	11,02	15,20	18,67	20,91
d_0	1,0116	1,0202	1,0335	1,0581	1,0802	1,0988	1,1101
d_{15}	1,0103	1,0189	1,0310	1,0557	1,0754	1,0942	1,1048
p	23,72	25,96	29,72	31,50	34,24	36,63	38,67
d_0	1,1258	1,1370	1,1569	1,1666	1,1806	1,1931	1,2026
d_{15}	1,1196	1,1308	1,1504	1,1588	1,1730	1,1844	1,1938

p	40,51	41,72	43,09
d_0	1,2110	1,2165	1,2216
d_{15}	1,2021	1,2074	1,2124

Aus den Bestimmungen von Ure und Kolb sind die beiden nachfolgenden Tabellen berechnet.

Volumgewicht der Salzsäure und Gehalt an HCl und an Cl bei 15° (Ure).

Vol. Gew.	Salzsäuregas in 100 Thln.	Chlorgehalt in 100 Thln.	Vol. Gew.	Salzsäuregas in 100 Thln	Chlorgehalt in 100 Thln.
1,2000	40,777	39,675	1,1000	20,388	19,837
1,1982	40,369	39,278	1,0980	19,980	19,440
1,1964	39,961	38,882	1,0960	19,572	19,044
1,1946	39,554	38,485	1,0939	19,165	18,647
1,1928	39,146	38,089	1,0919	18,757	18,250
1,1910	38,738	37,692	1,0899	18,349	17,854
1,1893	38,330	37,296	1,0879	17,941	17,457
1,1875	37,923	36,900	1,0859	17,534	17,060
1,1857	37,516	36,503	1,0838	17,126	16,664
1,1846	37,108	36,107	1,0818	16,718	16,267
1,1822	36,700	35,707	1,0798	16,310	15,870
1,1802	36,292	35,310	1,0778	15,902	15,474
1,1782	35,884	34,913	1,0758	15,494	15,077
1,1762	35,476	34,517	1,0738	15,087	14,680
1,1741	35,068	34,121	1,0718	14,679	14,284
1,1721	34,660	33,724	1,0697	14,271	13,887
1,1701	34,252	33,328	1,0677	13,863	13,490
1,1681	33,845	32,931	1,0657	13,456	13,094
1,1661	33,437	32,535	1,0637	13,049	12,697
1,1641	33,029	32,136	1,0617	12,641	12,300
1,1620	32,621	31,746	1,0597	12,233	11,903
1,1599	32,213	31,343	1,0577	11,825	11,506
1,1578	31,805	30,946	1,0557	11,418	11,109
1,1557	31,398	30,550	1,0537	11,010	10,712
1,1537	30,990	30,153	1,0517	10,602	10,316
1,1515	30,582	29,757	1,0497	10,194	9,919
1,1494	30,174	29,361	1,0477	9,786	9,522
1,1473	29,767	28,994	1,0457	9,379	9,126
1,1452	29,359	28,567	1,0437	8,971	8,729
1,1431	28,951	28,171	1,0417	8,563	8,332
1,1410	28,544	27,772	1,0397	8,155	7,935
1,1389	28,136	27,376	1,0377	7,747	7,538
1,1369	27,728	26,979	1,0357	7,340	7,141
1,1349	27,321	26,583	1,0337	6,932	6,745
1,1328	26,913	26,186	1,0318	6,524	6,348
1,1308	26,505	25,789	1,0298	6,116	5,951
1,1287	26,098	25,392	1,0279	5,709	5,554
1,1267	25,690	24,996	1,0259	5,301	5,158
1,1247	25,282	24,599	1,0239	4,893	4,762
1,1226	24,874	24,202	1,0220	4,486	4,365
1,1206	24,466	23,805	1,0200	4,078	3,968
1,1185	24,058	23,408	1,0180	3,670	3,571
1,1164	23,650	23,012	1,0160	3,262	3,174
1,1143	23,242	22,615	1,0140	2,854	2,778
1,1123	22,834	22,218	1,0120	2,447	2,381
1,1102	22,426	21,822	1,0100	2,039	1,984
1,1082	22,019	21,425	1,0080	1,631	1,588
1,1061	21,611	21,028	1,0060	1,124	1,191
1,1041	21,203	20,632	1,0040	0,816	0,795
1,1020	20,796	20,235	1,0020	0,408	0,397

Aus der Tabelle von Ure berechnet Thomsen (P. A. **1874**. Jubelb. 144) für das SG. die Formel: $SG. = \frac{100}{100 - p} \cdot \left(\frac{100 - 1{,}0765\, p}{100 - 0{,}7260\, p}\right)^{3/2}$, worin p = Prozentgehalt an HCl-Gas.

Volumgewicht und Gewicht der Salzsäure (nach Kolb).

Grade B	SG.	100 Theile enthalten bei 0° HCl	100 Theile enthalten bei 15°			
			HCl	Säure von 20° B	Säure von 21° B	Säure von 22° B
0	1,000	0,0	0,1	0,3	0,3	0,3
1	1,007	1,4	1,5	4,7	4,4	4,2
2	1,014	2,7	2,9	9,0	8,6	8,1
3	1,022	4,2	4,5	14,1	13,3	12,6
4	1,029	5,5	5,8	18,1	17,1	16,2
5	1,036	6,9	7,3	22,8	21,5	20,4
6	1,044	8,4	8,9	27,8	26,2	24,4
7	1,052	9,9	10,4	32,6	30,7	29,1
8	1,060	11,4	12,0	37,6	35,4	33,6
9	1,067	12,7	13,4	41,9	39,5	37,5
10	1,075	14,2	15,0	46,9	44,2	42,0
11	1,083	15,7	16,5	51,6	48,7	46,2
12	1,091	17,2	18,1	56,7	53,4	50,7
13	1,100	18,9	19,9	62,3	58,7	55,7
14	1,108	20,4	21,5	67,3	63,4	60,2
15	1,116	21,9	23,1	72,3	68,1	64,7
16	1,125	23,6	24,8	77,6	73,2	69,4
17	1,134	25,2	26,6	83,3	78,5	74,5
18	1,143	27,0	28,4	88,9	83,0	79,5
19	1,152	28,7	30,2	94,5	89,0	84,6
19,5	1,157	29,7	31,2	97,7	92,0	87,4
20	1,161	30,4	32,0	100,0	94,4	89,6
20,5	1,166	31,4	33,0	103,3	97,3	92,4
21	1,171	32,3	33,9	106,1	100,0	94,9
21,5	1,175	33,0	34,7	108,6	102,4	97,2
22	1,180	34,1	35,7	111,7	105,3	100,0
22,5	1,185	35,1	36,8	115,2	108,6	103,0
23	1,190	36,1	37,9	118,6	111,8	106,7
23,5	1,195	37,1	39,0	122,0	115,0	109,2
24	1,199	38,0	39,8	124,6	117,4	111,4
24,5	1,205	39,1	41,2	130,0	121,5	115,4
25	1,210	40,2	42,4	132,7	125,0	119,0
25,5	1,212	41,7	42,9	134,3	126,6	120,1

Annähernd findet man den Prozentgehalt der Salzsäure, wenn man die Dezimalstellen des bei mittlerer Temperatur gefundenen SG., als ganze Zahlen betrachtet, durch 51 dividirt.

Der Ausdehnungskoeffizient der konzentrirtesten Säure mit 43,09 % HCl ist 0,058, also neunmal grösser als der des H_2O, der der gewöhnlichen käuflichen Salzsäure mit 36,61 % HCl ist achtmal grösser als der des H_2O (Kolb l. c.). Marignac (N. Arch. ph. nat. **39**. 273) ermittelte für die SG. und Ausdehnungskoeffizienten von Salzsäure verschiedener Konzentration nachfolgende empirische Formeln, in welchen D das SG.,

δ den Ausdehnungskoeffizienten, t Temperatur bedeutet. Für 1 Mol. HCl + 6,25 Mol. H_2O ist $D = 1,3040 - 0,000509\ t + 0,000000005\ t^2$ und $D_{20} = 1,12030$, $\delta = 0,0004460 + 0,000000430\ t$, $\delta_{20} = 0,0004546$; für HCl + 12,5H_2O $D = 1,07367 - 0,0003001\ t - 0,000001666\ t^2$, $D_{20} = 1,06700$, $\delta = 0,0002800 + 0,00000301\ t$, $\delta_{20} = 0,0003460$, für HCl + 25H_2O $D = 1,03946 - 0,0001580\ t - 0,000003253 t^2$, $D_{20} = 1,035$, $\delta = 0,0001515 + 0,000006418\ t$, $\delta_{20} = 0,0002799$, für HCl + 50 H_2O $D = 1,02065 - 0,0000673\ t - 0,000004378\ t^2$, $D_{20} = 1,01755$, $\delta = 0,0000652 + 0,000004378\ t$, $\delta_{20} = 0,0002394$, für HCl + 100 H_2O $D = 1,0107 - 0,0000313\ t - 0,000004845\ t^2$, $D_{20} = 1,00815$, $\delta = 0,0000284 + 0,000009780\ t$, $\delta_{20} = 0,0002240$, für HCl + 200H_2O $D = 1,0056 - 0,0000173\ t - 0,000004847\ t^2$, $D_{20} = 1,0033$, $\delta = 0,0000153 + 0,000009768\ t$, $\delta_{20} = 0,0002107$. Für die M-Wärme (C) einer Lsg. von 1 Mol. HCl in n Mol. H_2O fand er den empirischen Ausdruck: $C = 18\ n + 11,65 + \frac{140}{n} - \frac{268}{n^2}$; $C = p\ c$, $p = 36,5 + 18n$, c = spez. Wärme der Lsg. Während obige Formel für C von Marignac nur für verd. Lsg. von HCl gültig ist, gilt nach Hammer (C. r. **89.** 902) die Formel $C = 18\ n - 28,93 + \frac{151,3}{n} - \frac{242,1}{n^2}$ auch für konzentrirtere HCl.

HCl, welche bei 19,5° das SG. 1,0401 besitzt und auf 100 Thle. H_2O 8,9 Thle. HCl enthält, nimmt bei den nachstehenden T. nach Kremers (P. A. **108.** 114) die in Zeile I untergeschriebenen relativen Volumina ein; die in Zeile II enthaltenen Werthe beziehen sich auf HCl, die auf 100 Thle. H_2O 16,6 Thle. HCl enthält und bei 19,5° das SG. 1,0704 besitzt; Zeile III bezieht sich auf HCl vom SG. 1,1010 bei 19,5° mit 25,5, IV auf solche vom SG. 1,1330 bei 19,5° und 35,8, V auf Säure vom SG. 1,1608 bei 19,5° und 46,6 Thln. HCl auf 100 Thle. H_2O:

T.	0°	19,5	40	60	80	100
I. Vol.	0,99557	1,00000	1,00707	1,01588	1,02639	1,03855
II. „	0,99379	1,00000	1,00781	1,01665	1,02676	1,03801
III. „	0,99221	1,00000	1,00877	1,01794	1,02791	1,03867
IV. „	0,99079	1,00000	1,00990	1,01969	1,02986	1,0459
V. „	0,98982	1,00000	1,01063	1,02108		

Das Mol.-Vol. (V) von HCl mit n Mol. H_2O auf je 1 Mol. HCl drückt Berthelot (C. r. **76.** 679) durch die Formel $V = 18\ n + \frac{10}{n}$ aus. Konz. HCl verliert an der Luft stehend einen Theil des gelösten Gases; die zurückbleibende Säure besitzt bei 15° das SG. 1,128 und in 100 Thln. 25,4 Thle. HCl Gas, entsprechend der Formel HCl + 6HO_2 (Bineau, A. ch. [3] **7.** 257; Graham, A. **123.** 101). Leitet man Luft hindurch, so hinterbleibt bei 0° eine Säure mit 25, bei 30° mit 24,1, bei 60° mit 23, bei 80° mit 22, bei 100 mit 20,7% HC (Roscoe und Ditmar, A. **112.** 327). Wird konz. HCl erh., so entweicht vorerst gasförmiger HCl mit wenig Wasserdampf, mit steigender T. nimmt die Menge des letzteren zu und schliesslich dest. eine Säure über, die für jeden gegebenen Druck einen anderen konstanten Sied. und eine

andere konstante Zusammensetzung besitzt. So fängt HCl vom SG. 1,19 bei 60° zu sieden an, der Sied. wird bei gewöhnlichem Luftdrucke aber erst konstant bei 110°, wo Säure vom SG. 1,10 übergeht mit 79,8% H_2O und 20,2% HCl = HCl + 8 H_2O (Bineau, l. c.). Bei nachstehenden Drucken gehen unter den untergeschriebenen konstanten Sied. Säuren vom untergeschriebenen Prozentgehalte an HCl über, gleichgültig, welche Konz. die Säure vor der Dest. besass. War sie konz., so verliert sie eben vor dem Konstantwerden des Sied. mehr HCl als H_2O, war sie verd. mehr H_2O als HCl:

Druck	100 mm	200 mm	300 mm	490 mm	760 mm	2 Atm.	3 Atm.
Sied.	62°	76°	84°	97°	110°	—	—
% HCl	22,8	22,1	21,7	20,9	20,2	19,1	18,1

Bineau (l. c.). Nach Roscoe und Ditmar (l. c.) zeigt die unter nachstehenden Drucken dest. Säure den untergeschriebenen für den zugehörigen Druck konstanten Prozentgehalt an HCl:

Druck in m Hg	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
Prozentgehalt an HCl	23,2	22,9	22,3	21,8	21,4	21,1	20,7
Druck in m Hg	0,7	0,76	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2
Prozentgehalt an HCl	20,8	20,24	20,2	19,9	19,7	19,5	19,4
Druck in m Hg	1,3	1,4	1,05	1,6	1,7	1,8	1,9
Prozentgehalt an HCl	19,3	19,1	19,0	18,9	18,8	18,7	18,6
Druck in m Hg	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	
Prozentgehalt an HCl	18,5	18,4	18,3	18,2	18,1	18,0	

Die konstante Zusammensetzung, welche wässerige HCl in einem durchgeleiteten Luftstrome bei gegebener T. annimmt, ist dieselbe, welche eine bei derselben T. konstant siedende Säure zeigen würde (Roscoe und Ditmar). HCl, die in 100 Thln. H_2O 98,3 Thle. HCl enthält, zeigt bei —18° eine Tension von 1057 mm, solche die in 100 Thln. H_2O 101,2 Thle. HCl enthält, bei —24° eine Spannung von 760 mm (Bakhuis Roozeboom, R. 3. 84).

Die Wärmetönung der Absorption eines Mol. HCl durch H_2O beträgt nach Thomsen (Thermochemische Untersuchungen, Leipzig 1882. II. 19) 17314 cal., nach Favre und Silbermann 16911, nach Favre 17447, nach Berthelot (C. r. **76.** 741) 17430 cal. Bei Mischung von HCl, die auf 1 Mol. HCl nMol. H_2O enthält, mit sehr viel H_2O, werden $\frac{11620}{n}$ cal. entwickelt (Berthelot A. ch. [4] **29.** 94); die Formel gilt genau nur bis n = 10, darüber hinaus liefert sie etwas zu hohe Werthe.

Nach Thomsen (Thermochem. Unters. III. 11) ist die Wärmetönung bei Verd. eines Mol. der Säure mit n Mol. H_2O $R_n = \frac{nC}{n+r}$, worin C und r Konstanten sind. Wird eine n Mol. H_2O enthaltende Säure mit m H_2O verd., so ist die Wärmetönung $= R_{n+m} - R_n = \left(\frac{n+m}{n+m+r} - \frac{n}{n+r}\right) C$, und wenn m sehr gross wird, nähert sich die Verd.-Wärme dem Werthe $\frac{rC}{n+r}$. Nun zeigen die Versuche Thomsen's, dass die Wärmetönung in diesem Falle sehr nahe der ursprünglichen Wassermenge der HCl umgekehrt proportional ist oder für die mit sehr viel H_2O zu verdünnende Säure $HCl.n'H_2O$ durch $\frac{C'}{n'}$ ausgedrückt werden kann. Die beiden Werthe können aber nur dann

identisch werden, wenn $n < n'$ d. h. wenn ein Theil der ursprünglichen Wassermenge n' nicht als H_2O zugegen ist, sondern ein Hydrat mit HCl bildet. Dieses *Hydrat* ist (Thomsen, Thermochem. Unters. II, 430) $HCl.H_2O$ und zwar aus folgenden Gründen: 1. Die wasserhaltigen Chloride sind isomorph mit anderen Salzen, wenn jene für jedes darin enthaltene Cl ein Mol. H_2O mehr enthalten wie diese. 2. Die S. 490 angeführte Thomsen'sche Formel für das SG. der wässerigen HCl, welche unter der Annahme aufgestellt ist, dass in der HCl-Lsg. das Hydrat $HCl.H_2O$ existire, liefert Werthe, welche mit den experimentell bestimmten in sehr gutem Einklange stehen. 3. Die Lsg. $HCl + 10\,H_2O$ verlangt zur Erwärmung für jeden Grad 162 Wärmeeinheiten, also 18 cal. weniger als die 180 g darin enthaltenen H_2O beanspruchen würden. Vergleicht man dieses Verhalten mit dem der anderen Säuren, so wird es wahrscheinlich, dass 1 Mol. H_2O der Lsg. als Bestandtheil des HCl-Hydrates vorhanden sei. Unter der Annahme der Existenz des Hydrats $HCl.H_2O$ wird $n = n' - 1$ und die beiden Ausdrücke $\frac{rC}{n+r}$ und $\frac{C'}{n'}$ werden dann identisch, wenn $r = 1$ gesetzt wird. Die Wärmetönung bei der Verdünnung der Säure $HCl.n'\,H_2O$ mit m Mol. H_2O wird dann $R = \left(\frac{1}{n'} - \frac{1}{n'+m}\right) 11980$, indem der Werth der Konstante C sich nach den Versuchen zu 11980 herausstellt. Die mit dieser Formel berechneten Verdünnungswärmen der HCl stimmen mit den durch den Versuch gefundenen sehr gut überein, was nach Thomsen abermals bestätigt, dass in der wässerigen HCl das Hydrat $HCl.H_2O$ vorhanden sei. Soweit Thomsen's Versuche reichen, d. i. von 2,6 bis 200 Mol. H_2O findet sich sonst keine Andeutung irgend einer anderen Hydratbildung in der Lsg., denn die Wärmetönung bleibt immer eine kontinuirliche Funktion der Wassermenge. Wenn die Formel bis auf 1 Mol. H_2O herab gültig bliebe, was sehr wahrscheinlich ist, so müsste die Verdünnungswärme von 1 Mol. H_2O bis 300 Mol. 11940 cal. betragen. Nun beträgt aber die Absorptionswärme von 1 Mol. HCl-Gas in 300 Mol. H_2O 17314 cal. Folglich würde die Bildungswärme des flüssigen Hydrats $HCl + H_2O$ aus HCl und H_2O 5370 cal. betragen, ein Werth, der sich sehr der Kondensationswärme für 1 Mol. vieler gasförmiger Körper nähert. Es ist anzunehmen, dass die Kondensationswärme des HCl-Gases ungefähr ebenso gross sein werde wie die anderer Gase. Dann würde die Vereinigung von 1 Mol. der kondensirten HCl mit 1 Mol. H_2O nur mit geringer Wärmetönung stattfinden, wodurch weiterhin die starke Dissociation der konz. wässerigen HCl eine genügende Erklärung findet. Berthelot (C. r. 76. 741) leitet aus den thermischen Erscheinungen beim Verdünnen der HCl mit H_2O abweichend von Thomsen (B. 1873 717) die Existenz eines Hydrats $HCl.8\,H_2O$ ab.

Während Thomsen's und Berthelot's HCl-Hydrate hypothetisch sind, ist von Pierre und Puchot (C. r. 82. 45) das *Hydrat* $HCl.2\,H_2O$ in sodaähnlichen Krystallen, welche bei -18^0 unter HCl-Entwickelung schmelzen, dargestellt worden, indem sie trockenes HCl durch konz. Salzsäure bei -22^0 hindurchleiteten, wobei die T. bis auf -18^0 anstieg. Dieses Hydrat folgt nach Bakhuis Roozeboom (R. 3.) dem Gesetze von Debray bezüglich der Dissociationsspannungen (siehe S. 478). Die Tension der festen Verbindung beträgt bei $-17{,}7^0$,

dem Zersetzungspunkte in geschlossenen Gefässen, 1080 mm, während bei dieser T. die Tension der flüss. HCl 15 Atm. beträgt. Der kritische Punkt der Zersetzung liegt in offenen Gefässen bei $-18,3^0$. Das SG. des Hydrats $HCl.2H_2O = 1,46$ bezogen auf H_2O von $+4^0$. Seine Tension bei verschiedenen T. beträgt:

T.	−23	−20,5	−19,2	−18,2	−17,83	−17,7	−17,2°
Tension in mm	193	376	534	791	990	1080	unter 10 Atm.

Die Bildungswärme des flüssigen Hydrats $HCl.2H_2O$ beträgt nach Berthelot (C. r. **86.** 279) 11600 cal. und des festen gleicher Zusammensetzung 14100 cal.

Bezeichnet m das molekulare Leitungsvermögen, d. i. das Produkt aus der spezifischen Leitungsfähigkeit für Elektrizität und jenem Volumen der HCl-Lsg., welches ihr MG. in g enthält, und v das Vol. der Lsg., so ergeben Messungen Ostwald's (J. pr. **31.** 433)

v	2	4	8	16	32	64	128
m	77,9	80,9	83,6	85,4	87,0	88,1	88,7
v	256	512	1024	2048	406	8192	16384
m	89,2	89,6	89,5	89,5	88,6	86,6	83,2

Das molekulare Leitungsvermögen nimmt daher bis zum Maximum 89,6 zu, um dann mit steigender Verdünnung wieder abzunehmen. Diese Abnahme deutet Ostwald als eine sekundäre Erscheinung, hervorgerufen durch Verunreinigung des von ihm benutzten H_2O mit Ammoniumkarbonat. Ohne diese Störung nimmt das molekulare Leitungsvermögen der wässerigen HCl wie das der Lsgn. anderer Säuren mit steigender Verdünnung andauernd zu und nähert sich asymptotisch einem konstanten Grenzwerthe, der von der Natur der Säure unabhängig ist. Nach Fick (P. A. [2] **26.** 481) ändert sich das spezifische Leitungsvermögen für Elektrizität bei der HCl mit dem Drucke. Bis 300 Atm. nimmt es proportional dem Drucke zu, von da ab in einem kleineren Verhältnisse. Die Abnahme des Zuwachses verringert sich mit steigendem Gehalte an HCl. Nach Grotrian (P. A. **151.** 378) lässt sich das galvanische Leitungsvermögen einer HCl vom SG. 1,03 bis 1,06 zwischen 0^0 und 33^0 durch eine lineare Formel darstellen. Er beobachtet übereinstimmend mit Kohlrausch und Nippoldt (J. **1869.** 156) für Säuren von verschiedenen Konzentrationen bei jeder T. ein Maximum der Leitungsfähigkeit, was der obigen Annahme von Ostwald widerspricht. Bezeichnet $L_{1/n}$ die Leitungsfähigkeit für Elektrizität, die eine Lsg. von $\frac{1}{n}$ des doppelten Aequivalentgewichtes HCl in 1 l H_2O zeigt, so ist nach Lenz (Mém. de l'Acad. St. Pétersb. [5] 26. Nr. 3) $L_{1/4} = 98,1$ $L_{1/8} = 102,2$, $L_{1/16} = 105,4$, $L_{1/32} = 107,2$, $L_{1/64} = 108,5$. In 2%iger HCl erniedrigt sich der Leitungswiderstand zwischen 22^0 und 202^0 regelmässig von 235 bis 132,5, in 36,2%iger von 106 auf 63 bei 215^0, in 18,2%iger von 127 bis 87 bei 79^0 und bleibt bis 104^0 konstant, um dann langsam, später rascher auf 81 abzufallen. (F. Exner und G. Goldschmiedt (A. W. II. **76.** 455).

2 Thle. Schnee mit 1 Thl. konz. käuflicher HCl bringen eine T.-Erniedrigung von 32^0 hervor (Pierre und Puchot). Nach Witz (C. r. **82.** 329) gibt eine Mischung von gleichen Theilen Schnee und HCl eine wirksame Kältemischung.

Cl, in wässerige HCl eingeleitet, erzeugt bei niedriger T. kein Chlorhydrat; Otto (Michaelis I. 322) nimmt an, das hierbei *Wasserstoffsuperchlorid* entsteht, nach Berthelot (C. r. **100.** 761, **91.** 191) HCl_3.

Die Darstellung der wässerigen HCl ergibt sich nach dem früher über die Löslichkeit des HCl in H_2O Gesagten von selbst: HCl, gleichgültig auf welche Weise erzeugt, lässt man von H_2O absorbiren. Hat man reine H_2SO_4 und reines NaCl zur Darstellung der HCl verwendet und das Gas mit wenig H_2O gewaschen, so erhält man eine vollkommen reine Säure. Nach Lohmann ist dies der einzige Weg, zur reinen HCl zu gelangen, da alle weiter unten aufgezählten Reinigungsmethoden unzuverlässig sind (Pharm. Ztg. Berl. **34.** 274).

Die rohe Säure des Handels und auch die aus ihr durch blosse Dest. dargestellte sind meist, letztere mit As als $AsCl_3$, erstere mit diesem und ausserdem mit Fe_2Cl_6 und H_2SO_4 oft mit Cl oder SO_2 verunreinigt. Auch Br und J ist darin vorgefunden worden und und Crookes (Ch. N. **1863**) fand in käuflicher Säure Tl, Hart (Ch. N. **48.** 193) Se, welches ebenso wie Fe_2Cl_6 und organische Substanz, Bayley (Ch. N. **48.** 236) die Säure gelb färbt. Das As stammt aus der verwendeten arsenhaltigen H_2SO_4, das freie Cl entsteht durch Wechselwirkung der Stickoxyde der etwa verwendeten nitrosen H_2SO_4 mit HCl, SO_2 stammt gleichfalls aus der H_2SO_4. Behufs Rektifikation muss entweder die rohe Säure bis zum SG. 1,145 mit H_2O verd. werden, oder man bringt in die Vorlage 0,25 bis 0,16 ihres Gewichtes an H_2O, um das zuerst übergehende HCl-Gas zu absorbiren. War vor der Dest. verd. worden, so erhält man nur in den ersten Antheilen des Destillats rauchende HCl von ca. 36 bis 38 % Gehalt. Später geht immer schwächere Säure bis zum SG. 1,10 über (siehe S. 492). Enthielt die Säure Fe_2Cl_6, so geht dies namentlich zum Schlusse der Dest. in geringen Mengen mit über. Otto (Michaelis, I. 335) empfiehlt, um Eisenchlorid zurückzuhalten, Zusatz von H_3PO_4 oder von weissgebrannten Knochen. As lässt sich durch Dest. überhaupt nicht entfernen, nicht einmal dann, wenn es zuvor durch Zusatz oxydirender Mittel in Arsensäure übergeführt wurde. Nach Duflos gelingt dies, wenn die behufs Oxydation der SO_2 mit MnO_2 versetzte, auf das SG. 1,13 verd. Säure mit blankem Cu einige Tage hindurch unter zeitweiliger Erneuerung der metallischen Cu-Flächen digerirt und nach Entfernung des mit As beladenen Cu über frischen Cu-Schnitzeln dest. wird. Nach Beckurts (60. Naturforschervers., Wiesbaden) liefert diese Methode kein As-freies Präparat. Nach Bettendorf (D. **194.** 252) und Zettnow (D. **205.** 247) wird aus der eisenfreien rohen HCl vom SG. 1,16 nach vorheriger Oxydation des SO_2 durch Cl oder Chlorkalk in gerade zureichender Menge das As durch 3 bis 4tägige Digestion mit ca. 0,5 % käuflichem $SnCl_2$ gefällt, die Säure sodann sorgfältig durch Asbest filtr. (Hager, Ph. C. **13.** 52) und dest. Nach Lohmann ist die so gereinigte Säure Sn-haltig (Ph. Z. **34.** 274). In ähnlicher Weise wendet Engel zur Reduktion des $AsCl_3$ zu As unterphosphorigsaures Kalium an (C. r. **76.** 1139); Dietz (N. Jahrb. Pharm. **37.** 203) verd. die Säure auf das SG. 1,14 und fällt das As durch H_2S als As_2S_3, um sodann zu dest. Houzeau (C. r. **59.** 1025) oxydirt mit 0,01 % K_2CrO_4, dest. und lässt auch während der

Dest. Chromat zutropfen. Die Säuredämpfe passiren zur Befreiung von Cl eine Schicht Kupferspähne, bevor sie in den Kühler eintreten. Das Gas, welches durch konz. H_2SO_4 aus roher arsenhaltiger HCl entwickelt wird, ist nach Fresenius (Fr. **1870.** 64) nicht frei von As und enthält freies Cl, wenn die H_2SO_4 Stickoxyde enthalten hat. Zur Entfernung von Cl, beziehungsweise SO_2 empfiehlt Domonte (J. **1859.** 102) CO_2 durchzuleiten, was Bolley (Ch. C. **1860.** 672) verwirft. Diese Substanzen werden entfernt, indem man die erste Fraktion des Destillats beseitigt. Nach Beckurts (A. P. [3] **22.** 684) soll zur Entfernung des As 30 bis 40 %ige HCl mit $FeCl_2$ fraktionirt dest. werden; die erste Fraktion enthält das ganze As, die nachfolgenden 60 % des Dest. sind frei davon. Lohmann (Ph. Z. **34.** 274) findet diese Reinigungsmethode unbrauchbar. Ducher (Monit. scientif. **3.** 1273) wirft zur Ausfüllung des As Alkalisulfid oder sulfidhaltigen Rückstand der Leblancsodafabrikation in die Säure und dest. dann.

Prüfung auf Reinheit. Reine HCl soll farblos sein, keinen Abdampfrückstand hinterlassen, nach dem Verdünnen mit $BaCl_2$ keine Fällung geben (Probe auf H_2SO_4), nicht $KMnO_4$-Lsg. reduziren, mit Zn keinen H entwickeln, der H_2S enthält, also mit Bleiacetat getränktes Papier nicht bräunt (Proben auf SO_2), Jodkaliumstärkekleister nicht bläuen (Probe auf freies Cl). Besonderes Gewicht ist auf die As-Proben zu legen. Die Säure ist frei von As, wenn sie mit H_2S kein gelbes Arsensulfid fallen lässt, mit $SnCl_2$ versetzt, sich nicht trübt und bräunt (Bettendorf, Z. [2] **5.** 492, Zettnow, D. **205.** 247, Hager, Fr. **1872.** 306, Oster, ibid **1872.** 463, Houzeau, A. ch. [4] **7.** 484, Reinsch, J. pr. **24.** 244), auf metallischem Cu keinen grauen Ueberzug hervorruft (Hager), mit Zn H entwickelt, welcher Silbernitratpapier nicht schwärzt, d. h. frei von AsH_3 ist (Hilger, A. P. [3] **6.** 393). Mit Rhodankalium soll sich reine HCl nicht röthen (Probe auf Fe).

Bezüglich der Lichtabsorption der wässerigen HCl siehe Schönn (P. A. [2] **6.** 267), bezüglich der Elektrolyse Tommasi (C. r. **94.** 948, 1051, 1407, 1521).

Chemisches Verhalten. Die Bildungswärme des gasförmigen HCl aus H-Gas und Cl-Gas beträgt für je 1 Mol. nach Favre und Silbermann (J. **1853.** 18) 23783 cal., nach Thomsen (B. **1871.** 941, Thermochem. Unters. II. 18) 22001 cal. Die Wärmetönung bei der Bildung wässeriger Säure aus HCl und H_2O beträgt nach Thomsen (Thermochem. Unters. II. 19) 39315 cal., nach Favre und Silbermann (J. **1853.** 19) 40194, (1868) 41262 cal. Bei der Neutralisation der HCl mit NaOH entsteht eine Wärmeentwickelung, welche der Säuremenge proportional ist, bis diese 1 Mol. auf 1 Mol. NaOH beträgt, und ist dann 13740 cal.; sie ändert sich nicht in merklicher Art durch einen Ueberschuss an Säure. Dagegen ändert sie sich bedeutend mit der T., indem sie für 1° T.-Erhöhung um 43 cal. abnimmt (Thomsen, Thermochem. Unters. I., 150). Berthelot (C. r. **78.** 1177) fand 13700 cal., also nahezu denselben Werth als Neutralisationswärme der HCl gegen NaOH, Andrews (Soc. [2] **8.** 432) 14926 cal., Favre und Silbermann (J. **1847** und **1848**) 15128 cal. Die Avidität, d. h. das Bestreben nach Neutralisation ist dem NaOH gegenüber bei der HCl gerade so gross wie bei

der HNO_3 und doppelt so gross wie bei der H_2SO_4. Denn aus der Untersuchung der thermischen Erscheinungen bei Einwirkung von gleichen Aequivalenten von HCl, HNO_3 und NaOH beziehungsweise HCl, H_2SO_4 und NaOH ergibt sich, dass die Hälfte der Base von HCl, die andere Hälfte von HNO_3 beziehungsweise 0,66 derselben von HCl und 0,33 von H_2SO_4 neutralisirt wird. Dasselbe folgt aus den Wärmetönungen bei Einwirkung der einen Säure auf das Natriumsalz einer der beiden anderen. (Thomsen, Thermochem. Unters. I. 111). Vergleiche Guldberg („Etudes sur les affinités chimique par C. M. Guldberg et P. Waage“, Christiania 1867, und P. A. **138**. 94). Ostwald (J. pr. [2] **29**. 49. 52) leitet mittelst der dynamischen Methode als Werth für die Affinitätskonstante der HCl im Vergleiche zu der der HNO_3 $\frac{100}{96}$ als Geschwindigkeitskonstante bei der Lösung von Weinstein $\frac{92}{100}$ ab.

HCl ist eine starke einbasische Säure. Sie löst eine Anzahl von Metallen direkt und bei gewöhnlicher T. unter Entwickelung von H zu den entsprechenden Chloriden, andere erst bei hoher T. oder bei gleichzeitiger Einwirkung eines Oxydationsmittels. In die erste Kategorie gehören beispielsweise ausser den Metallen der Alkali- und Erdalkaligruppe Mg, Zn, Cd, Fe, in die andere Pb, Cu, Hg, Ag. Im übrigen entstehen die Salze der Chlorwasserstoffsäure, die Chloride, entweder durch Wechselwirkung der Oxyde, Hydroxyde und Karbonate der Metalle und der Säure oder, falls sie unlösl. sind wie Chlorsilber, AgCl, Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2, Kupferchlorür, Cu_2Cl_2, oder schwer lösl. wie Bleichlorid, $PbCl_2$, durch Fällung aus den Lsgn. lösl. Chloride mit entsprechend gewählten Lsgn. der Salze jener Metalle, die ins unlösl. Chlorid übergehen sollen, durch Einwirkung von HCl auf die Salze schwächerer Säuren, endlich durch direkte Vereinigung von Cl mit den Metallen und, wenn ein Metall chlorreichere und chlorärmere Chloride bildet, die ersteren durch Addition von Cl zu den chlorärmeren Verbindungen. Auch aus den Oxyden lassen sich, indem der O durch Cl in der Hitze verdrängt wird, die Chlorverbindungen der Metalle gewinnen und, wo dies nicht angeht, durch Glühen der Metalloxyde mit Kohle im Cl-Strome.

Mit Ausnahme der genannten unlösl. Chloride, zu denen auch Goldchlorür, AuCl, und Platinchlorür, $PtCl_2$, gehören und der schwerlösl., denen sich Thalliumchlorür, TlCl, anreiht, sind alle Chlormetalle in H_2O llösl.; sie krystallisiren theils wasserfrei, theils mit Krystallwasser. Die meisten sind als wasserfreie Verbindungen unzersetzt flüchtig. Ausgenommen sind hiervon die Chloride des Au, des Pt und Ir, die beim Erhitzen in Metall und Cl zerfallen, und einige chlorreichere Verbindungen solcher Metalle, die mehrere Chloride liefern. Diese zerfallen beim Erhitzen in freies Cl und die entsprechenden chlorärmeren Verbindungen.

Einige Metallchloride werden bei gewöhnlicher oder bei höherer T. durch H_2O zersetzt, indem hierbei basische Chloride und Oxychloride entstehen. Eine solche Zersetzung tritt bei krystallwasserhaltigen Chloriden nicht selten ein, wenn man versucht, sie durch Erhitzen zu entwässern. Die letzten Mol. Krystallwasser können beispielsweise aus $MgCl_2 + 7\,H_2O$ oder $Fe_2Cl_6 + 6\,H_2O$ nicht ausgetrieben werden, ohne dass gleichzeitig HCl entweicht und eine entsprechende Menge O an das

Metall gebunden zurückbleibt. Diese Zersetzung wird oft hintan gehalten, wenn man die Entwässerung im HCl-Strome oder bei Gegenwart von NH_4Cl vornimmt.

Einzelne Chloride vermögen sich noch mit freier HCl zu vereinigen. So $PtCl_4$ zu $PtCl_4 . 2HCl + 6H_2O$, $CdCl_2$ zu $CdCl_2 . 2HCl + 7H_2O$ und $SnCl_4$ zu $SnCl_4 . 2HCl + 6H_2O$. (Siehe diese Verbindungen bei den betreffenden Metallen.) Nach Berthelot absorbiren auch die festen Alkalichloride so wie viele andere Chlorverbindungen der Metalle HCl (C. r. 92. 435). Auch unter einander verbinden sich viele Metallchloride zu Doppelverbindungen, ebenso sind Verbindungen der Chloride der Nichtmetalle mit denen der Metalle bekannt.

Mit Metallhyperoxyden setzt sich HCl zu Metallchloriden, H_2O und freiem Cl oder an Stelle des letzteren zu H_2O_2 um. Das erstere geschieht beispielsweise bei MnO_2 und PbO_2, das Letztere bei den Dioxyden des Ba, Sr, Ca. Jene Säuren, welche einen Theil ihres O lose gebunden enthalten, entwickeln theils schon in der Kälte, theils erst beim Erwärmen aus HCl Cl, so die Sauerstoffsäuren der Halogene, HNO_3, Chromsäure in Form ihres Anhydrids oder ihrer Salze, Mangan- und Uebermangansäure in Form der Salze und andere mehr. Selbst freier O vermag im direkten Sonnenlichte HCl zu Cl und H_2O zu oxydiren. Nach Bakelandt (Bl. acad. Belg. **11**. 194) wird nicht bloss wässerige Säure, sondern auch trockenes HCl von trockenem O in dieser Weise verändert, während nach Leod (Soc. **1886**. 591), Richardson (Soc. **51**. 801) und Armstrong (Soc. **51**. 806) HCl und O nur im feuchten Zustande auf einander einwirken. Nach Richardson gibt ein Gemenge von 4 Vol. HCl (feucht) und 1 Vol. O nach 24 Tagen 34 %, 4 Vol. HCl + 8 Vol. O nach 21 Tagen 73,81 % des gebundenen Cl frei. In einem Falle wurde nach 57tägiger Belichtung auch Cl_2O nachgewiesen.

Zur Erkennung der freien und gebundenen HCl dient das in H_2O und verd. HNO_3 unlösl., weisse, käsige, am Lichte sich schwärzende, auch in verd. NH_3 llösl. AgCl.

Chlor und Sauerstoff.

Die Verbindungen der beiden Elemente, Cl_2O, Chlormonoxyd oder Unterchlorigsäureanhydrid und ClO_2, Chlorperoxyd oder Unterchlorsäureanhydrid können nur indirekt erhalten werden. Sie sind im höchsten Grade unbeständig und zerfallen durch Licht- und Wärmewirkung leicht, gewöhnlich unter Explosion, in ihre Komponenten. Nur dem Cl_2O entspricht als Hydrat eine wenig beständige Säure, ClOH, unterchlorige Säure. Die den anderen Sauerstoffsäuren des Cl, der Chlorsäure, $HClO_3$, und der Ueberchlorsäure, $HClO_4$, entsprechenden Chloroxyde Cl_2O_5 und Cl_2O_7 sind nicht bekannt. Mit der chlorigen Säure $HClO_2$ würde das Oxyd Cl_2O_3 korrespondiren. Jener Körper jedoch, welcher von Millon (A. ch. [3] **7**. 298; A. **46**. 281; J. pr. **29**. 401) als Chlortrioxyd, Cl_2O_3, beschrieben und in der Folge wiederholt dargestellt und untersucht wurde (De Vrij, A. **61**. 248; Schiel, A. **108**. 128; **109**. 317; **112**.

73; **116**. 115; Carius, A. **140**. 317; **142**. 129; **143**. 321; Hermann, A. **151**. 63; Brandau, A. **151**. 340; Ch. C. **1870**. 157) hat sich nach Garzarolli-Thurnlakh (A. **209**. 184; B. **1881**. 28), gleichgültig nach welcher der hierfür angegebenen Methoden dargestellt, gerade so als ein Gemenge ergeben wie das Euchlorin (Cruikshank, Chenevix, 1802; H. Davy, A. ch. **1**. 79; Gay-Lussac, A. ch. **8**. 108) ein Gemenge von ClO_2 und Cl ist. Bezüglich des Euchlorins hatten schon früher Soubeiran (A. ch. **48**. 116), J. Davy (Phil. Mag. **17**. 49) und Pebal (A. **177**. 1) dieselbe Ansicht ausgesprochen und experimentell gestützt. Die Millon'sche (A. ch. [3] **7**. 298) Chlorochlorsäure Cl_6O_{13} scheint nach Pebal (l. c.) wesentlich nur aus ClO_2 zu bestehen. Millon's Chlorüberchlorsäure Cl_6O_{17} dürfte ClO_2 und O enthalten.

Chlormonoxyd.

Anhydrid der unterchlorigen Säure.

Cl_2O oder Cl—O—Cl, MG. 86,70, 100 Thle. enthalten: 81,59 Cl u. 18,41 O.

Geschichtliches. 1824 von Balard (A. ch. **57**. 225) entdeckt.

Darstellung. Trockenes, reines Cl wird bei 0° über ebensolches HgO geleitet, das sich in einer Glasröhre befindet, und, falls man den Körper flüssig haben will, das entweichende Gas durch eine Kälte-Mischung von mindestens —20° kondensirt. Am besten ist aus $HgCl_2$ durch NaOH gefälltes und auf 300 bis 400° erh. gewesenes HgO zu verwenden. Rothes, kryst. Oxyd wirkt zu träg, nicht erh. gewesenes gefälltes so heftig, dass durch die bei der Reaktion eintretende freiwillige Erwärmung das Cl_2O zersetzt und fast nur O erhalten wird. (Pelouze, A. **46**. 195; vergl. V. Meyer, B. **1883**. 2998; Mermet, Bl. [2] **43**. 325 und Ladenburg, B. **1884**. 157.)

Eigenschaften. Cl_2O bildet bei gewöhnlicher T. ein gelblichbraunes, in dünner Schicht wenig intensiv gefärbtes Gas vom SG. 2,977 (Pelouze), 3,025 bei 22° und 728 mm, 3,0072 bei 16° und 726 mm Druck (Garzarolli-Thurnlakh und Schacherl, A. **230**. 273). Die flüss. Verbindung ist dunkelbraun und siedet bei + 5 bis 5,1° unter 737,9 mm Druck (Garzarolli-Thurnlakh und Schacherl). Nach Gernez (C. r. **74**. 805) zeigt das Gas in 1 m dicker Schicht dasselbe Absorptionsspectrum wie die wässerige unterchlorige Säure und wie ClO_2, nämlich Absorptionslinien in Violett und Blau. Durch geringe T.-Erhöhung, den elektrischen Funken und mitunter ohne sichtbare Veranlassung zerfällt das Gas unter Explosion in Cl und O (Gay-Lussac, C. r. **14**. 927). Noch leichter, selbst durch geringfügige Erschütterungen und beim blossen Umgiessen explodirt das flüssige Cl_2O, sogar dann, wenn es durch eine Kältemischung stark gekühlt ist (Pelouze). Im direkten Sonnenlichte zerfällt es allmählich in seine Komponenten. Die Angaben von Garzarolli-Thurnlakh und Schacherl weichen von diesen älteren Beobachtungen in manchen Stücken ab. Nach diesen Autoren wirkt direktes Sonnenlicht nicht zersetzend und

lässt sich bei vollständigem Ausschlusse aller organischen Substanzen die flüss. Verbindung bei gewöhnlicher T. ohne Explosion vergasen. Cl_2O besitzt einen unangenehmen Geruch und reizt die Schleimhäute heftig. Auf oxydable Substanzen: H, P, S, Se, As, C, PH_3, H_2S, CS_2, feinvertheilte Metalle wirkt es sehr heftig, fast immer unter Explosion ein. Ungeleimtes Papier bewirkt Verpuffung des Gases. Metalle werden davon in Gemenge von Oxyden und Chloriden oder in Oxychloride umgewandelt; aus Metalloxyden entstehen entweder Salze der unterchlorigen Säure oder Hyperoxyde; Ag_2O wird in AgCl und O umgewandelt. Auf Hg wirkt Cl_2O nur langsam ein, so dass das Gas sich über Hg auffangen, aber nicht längere Zeit hindurch aufbewahren lässt. Aus Br entsteht BrCl und $HBrO_3$ (Balard), aus J JCl und HJO_3 (Henry) und JCl_3O (?) (Schützenberger, B. 2. 218). Organische Substanzen werden durch Cl_2O entweder energisch oxydirt oder in Additionsprodukte übergeführt; mit NH_3-Gas tritt Explosion ein; HCl liefert Cl und H_2O: $Cl_2O + 2HCl = H_2O + 2Cl_2$. In flüss. Cl_2O gebracht, entzünden sich freiwillig: P, As, K und Sb in Pulverform, während kompaktes Sb sich indifferent verhält (Pelouze). Hineingeworfener S oder ein brennender Spahn zersetzen es unter pfeifendem Geräusche und Feuererscheinung (V. Meyer l. c.), unter Bildung von SO_2 und Chlorschwefel (Balard). Mit SO_3 liefert Cl_2O eine rothe krystallinische, leicht zersetzliche Verbindung, in flüss. SO_2 aufgefangen, entwickelt es nach Herausnehmen des Gemisches aus der Kältemischung reichlich Cl und hinterlässt eine dickliche rothe Flüss., die H_2SO_4 und Cl_2O enthält (Schützenberger, C. r. **53**. 538). Beim Einleiten in gut gekühltes S_2Cl_2, das S gelöst enthält, Chlorthionyl (Wurtz, C. r. **62**. 460). Aus schaumigem $CaCl_2$ entsteht durch Einwirkung von Cl_2O Cl_2 und $Ca(OCl)_2$ (Garzarolli-Thurnlakh und Schacherl).

In H_2O löst sich Cl_2O zu einer orangegelben Flüss., die unterchlorige Säure, HClO, enthält. H_2O löst bei 0° sein 200faches Vol. oder 0,78 seines Gewichtes an Cl_2O. Verdünntere Lsgn. sind nur wenig gefärbt (Pelouze). Nach Garzarolli-Thurnlakh und Schacherl reichen jedoch schon wenige Blasen hin, um dem H_2O goldgelbe Farbe zu ertheilen.

Die Bildungswärme des Cl_2O beträgt nach Thomsen (Thermochem. Unters. II. 126) — 17929 cal., die Wärmetönung bei der Lsg. von 1 Mol. Cl_2O in viel H_2O + 9440 cal.

Unterchlorige Säure.

Oxychlorsäure.

HClO oder Cl—O—H, MG. (berechnet) = 52,33. Enthält in 100 Thln.: 67,57 Cl, 30,52 O und 1,91 H.

Geschichtliches. Freie unterchlorige Säure in wässeriger Lsg., die gleichzeitig etwas $HgCl_2$ enthielt, wurde 1834 von Balard (A. ch. **57**. 225; A. **14**. 167, 298) zuerst dargestellt. Vor ihm hatte jedoch schon 1785 Berthollet ein Salz derselben KClO, Chlorkali, unterchlorigsaures Kalium, Kaliumhypochlorit, allerdings mit KCl vermengt, gewonnen und

zu Bleichzwecken im Grossen in Javelle dargestellt, woher die Lsg. dieses Salzes als Eau de Javelle bekannt wurde. Berthollet erhielt es durch Einleiten von Cl in Pottaschelsg. Durch Watt kam Berthollet's Erfindung nach England, wo sie in Glasgow von Macgregor industriell verwerthet wurde. Tennant in Darnley liess sich 1798 die Darstellung von Bleichflüssigkeiten durch Einleiten von Cl in Kalkmilch, Barytwasser und Strontiumlsg. patentiren, verlor jedoch seinen Anspruch 3 Jahre später, da nachgewiesen wurde, dass die Darstellung von Bleichkalk schon vor ihm unmittelbar nach Bekanntwerden des Berthollet'schen Verfahrens technisch (in Lancashire) betrieben worden war. Die Konstitution dieser Bleichpräparate als Gemengen von Chloriden und Hypochloriten wurde erst 1834 von Balard erkannt. Vorher wurden sie als Verbindungen der Basen mit Cl betrachtet.

Die unterchlorige Säure ist im freien Zustande nur als wässerige Lsg. bekannt.

Darstellung. 1. Durch Einwirkung des Cl_2O auf H_2O: $Cl_2O + H_2O = 2HClO$. 2. In eine mit Cl gefüllte, mit Glasstöpsel gut verschliessbare Literflasche bringt man 15 g gefälltes, vorher auf 300° erh. gewesenes, wieder erkaltetes und in H_2O suspendirtes HgO, verschliesst die Flasche und lässt sie unter öfterem Umschütteln eine Viertelstunde stehen. Die Operation ist im Dunkeln auszuführen. Es bildet sich unlösl. braunes Quecksilberoxychlorid, Hg_2OCl_2, und freie HClO neben wenig $HgCl_2$ (Pelouze, Carius, B. **1873**. 1533; Wolters, J. pr. [2] **7**. 468).

2. L. Henry (A. **155**. 322; B. **1870**. 351) leitet Cl in H_2O, welches HgO aufgeschlämmt enthält, bis fast zur Sättigung und dest. nach Dekantiren von der Flüss. 0,25 ab. Das Dest. ist dann eine wässerige Lsg. von reiner HClO.

3. Man versetzt vorsichtig unter stetem Umschwenken eine Chlorkalklsg. mit nur so viel 5%iger HNO_3, dass nicht die volle Hälfte des Ca in $Ca(NO_3)_2$ umgewandelt wird, und dest. Bei Zusatz von mehr HNO_3 würde aus dem $CaCl_2$ des Chlorkalks HCl frei werden, welche die unterchlorige Säure nach: $HClO + HCl = H_2O + Cl_2$ zersetzt (Gay-Lussac, C. r. **14**. 927; A. **43**. 153; Schorlemmer, B. **1873**. 1509; **1874**. 682; Kopfer, A. **177**. 314). Oder man leitet Cl in Chlorkalklsg., befreit sie von gelöstem Cl durch einen Luftstrom und dest. (Kolb, C. r. **65**. 530). Auch die Sulfate des Mg, Zn, Al und anderer Metalle, die schwache Basen bilden, liefern, mit Chlorkalk dest., freie HClO im Dest. (Balard, Kolb, l. c.).

4. Man leitet Cl in H_2O, welches $Zn(OH)_2$ oder $Cu(OH)_2$ suspendirt enthält und dest.: $M(OH)_2 + 2Cl_2 = MCl_2 + 2HClO$ (Martens, A. ch. **61**. 193; J. pr. **8**. 264).

5. Cl wird in H_2O geleitet, welches fein pulverisirte Kreide enthält: $CaCO_3 + 2Cl_2 + H_2O = CaCl_2 + CO_2 + 2HClO$ und die Säure als wässerige Lsg. durch Dest. isolirt (Williamson, A. **54**. 133; Kolb, l. c.). Auch durch Behandlung der wässerigen Lsgen. der Sulfate des Na, $\overset{VI}{Fe_2}$, Mn, Zn, Cu und des Natriumphosphats mit Cl und nachfolgende Dest. kann eine Lsg. der freien HClO erhalten werden: $M_2SO_4 + Cl_2 + H_2O = MHSO_4 + MCl + HClO$; $M_2HPO_4 + Cl_2 + H_2O = MH_2PO_4 + HClO + MCl$ (Williamson, l. c.).

Sonstige Bildungsweisen. Unterchlorige Säure in Form ihrer Salze wird erhalten, wenn man in die Lsgen. starker Basen in der Kälte Cl einleitet. Dabei entstehen immer auch die entsprechenden Metallchloride. So verhalten sich die Hydroxyde der Alkalimetalle und die des Ba, Sr, Ca : $2MOH + Cl_2 = MClO + MCl + H_2O$. Wird pulveriges $Ca(OH)_2$ der Einwirkung des Cl unterworfen, so bleibt auch bei Anwendung von überschüssigem Cl ein Theil des Hydroxyds unverändert, so dass das Endprodukt, der Chlorkalk, als $Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + Ca(OH)_2$ anzusehen ist. Näheres darüber siehe bei Chlorkalk. Ein Ueberschuss von Cl, in die Lsgn. der Basen eingeleitet, bewirkt die Bildung von freier HClO neben Chloriden und chlorsauren Salzen (Williamson, l. c.). Alkalicarbonatlsgn., mit Cl behandelt, liefern nach Einigen neben Alkalichloriden die entsprechenden Hypochlorite, nach Anderen freie unterchlorige Säure (Berzelius, P. A. **12**. 529; Soubeiran, A. ch. **48**. 113; A. **1**. 257; Williamson, l. c.; Dunstan und Ramson, Pharm. J. Trans [3] **13**. 668). In H_2O vertheiltes Ag_2CO_3 wird durch Cl in AgCl unter Bildung von HClO übergeführt (Stas-Aronstein, Untersuch. über Prop. u. Atomg. 91). Chlorkalk mit $NaHCO_3$ versetzt, liefert nicht NaOCl, sondern HClO : $Ca(OCl)_2 + 2NaHCO_3 = CaCO_3 + Na_2CO_3 + 2HClO$ (Austen, Am. Chem. **11**. 80). CO_2 macht in der Kälte aus Salzen der unterchlorigen Säure HClO frei, während in der Hitze Entwickelung von O eintritt (Austen). HCl lässt sich unter gewissen Umständen zu HClO oxydiren, so wenn man mit HCl beladene Luft durch mit H_2SO_4 angesäuerte Lsg. von $KMnO_4$-Lsg. leitet (Odling, Pharm. J. Trans [2] **1**. 469; J. **1860**. 65). Nach Fairley entsteht HClO beim Zusammentreffen von H_2O_2 mit Chlorwasser : $Cl_2 + H_2O_2 = 2HClO$ (Report of the 44. meeting of the Brit. Assoc. for the advancement of science 57, 58).

Eigenschaften. Die konz. wässerige Lsg. der HClO ist von orangegelber bis goldgelber Farbe und schwachem an Chlorkalk erinnerndem Geruche, sie zersetzt sich im Dunkeln langsam, etwas rascher im diffusen, ziemlich rasch im direkten Sonnenlichte in Cl und $HClO_3$ (Balard). Je konz. die Lsg., um so zersetzlicher ist sie. Auch höhere T. befördert die Zersetzung in Cl, O und $HClO_3$. Doch lässt sie sich theilweise unzersetzt dest., wobei zuerst stärkere Säure übergeht. So lassen sich aus verdünnteren, stärkere Lsgn. der Säure, allerdings mit Cl verunreinigt, gewinnen oder lässt sich die Säure von nicht flüchtigen Beimengungen befreien (Gay-Lussac). Bei der Elektrolyse tritt am + Pole anfangs reiner, später Cl-haltiger O auf (Balard). Die Lsg. wirkt kräftig oxydirend: Br wird zu Bromsäure, J zu Jodsäure unter gleichzeitiger Bildung von Cl, BrCl, JCl; S, Se, P, As, Sb werden in die entsprechenden Säuren unter Entwickelung von Cl umgewandelt; H, C, N, CO verhalten sich indifferent; aus den H-Säuren des Br und J entstehen neben den Cl-Verbindungen dieser Halogene Bromsäure und Jodsäure; die H-Verbindungen des S, Se, P, As, sowie die sauerstoffärmeren Oxyde und Sauerstoffsäuren dieser Elemente werden unter Cl-Entwickelung in H_2SO_4, H_2SeO_4, H_3PO_4, H_3AsO_4 übergeführt, CS_2 in CO_2 und H_2SO_4; Metalle werden theils in Oxyde und Chloride unter Entbindung von freiem Cl umgewandelt — so Fe — theils bloss in Chloride — Ag-Pulver —, theils in Chloride und Oxychloride unter

gleichzeitiger Bildung von Cl und O — Cu —, theils in Oxychloride ohne Gasentwickelung — Hg —; K entzündet sich und wird zu KCl und $KClO_3$; Au und Pt sind ohne Einwirkung; aus Mn-Salzen wird MnO_2, aus Pb-Salzen PbO_2, aus Co- und Ni-Salzen die entsprechenden Oxyde, aus PbS $PbSO_4$, aus Cr_2O_3 Chromsäure, aus sauerstoffärmeren Metalloxyden im Allgemeinen die sauerstoffreicheren, aus Sulfiden Sulfate gebildet; NH_3 wird zu N und H_2O oxydirt, HCl zu Cl. Konz. Lsg. von HClO, bei 2 bis 3^0 mit kalter HCl versetzt, erstarrt, wenn die T. sich nicht zu sehr erhöht hat, zu Chlorhydrat (Pelouze); organische Substanzen werden theils energisch oxydirt, wie z. B. Oxalsäure schon in der Kälte zu CO_2 und H_2O oder, falls sie zu den ungesättigten Verbindungen gehören, in Chlorhydrine umgewandelt (Henry, A. **155**. 322; Geyerfeld, A. **154**. 247; Carius, l. c.); organische Farbstoffe werden kräftig gebleicht, Riechstoffe zerstört. Durch O_3 wird nach Fairley HClO in $HClO_4$, unterchlorigsaures Salz in überchlorsaures umgewandelt. Die oxydirende und demzufolge die bleichende Wirkung der unterchlorigen Säure und ihrer Salze ist nach Gay-Lussac gerade doppelt so gross wie die des Cl, das darin enthalten ist, oder gerade so gross wie die des Cl, das zur Darstellung dieser Verbindungen benöthigt wurde, wie man aus nachfolgenden Gleichungen ersieht: I. $2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + O_2$ — II. $2Cl_2 + 2HgO + H_2O = 2HClO + Hg_2OCl_2$ — III. $2HClO = 2HCl + O_2$, von denen I die Oxydation durch O, bezw. die O-Menge aus $2Cl_2$, II die Umwandlung derselben Menge Cl in HClO und III die Oxydation durch die so erhaltene Menge HClO zur Anschauung bringt.

Die unterchlorige Säure ist eine sehr schwache einbasische Säure. Sie neutralisirt nur die stärksten Basen (Alkalien und Erdalkalien) und wird selbst aus den Verbindungen mit diesen durch CO_2 ausgetrieben. Die unterchlorigsauren Salze, Hypochlorite, verbreiten daher an der Luft infolge des CO_2-Gehaltes der letzteren einen Geruch nach unterchloriger Säure. Konz. Lsgn. von Hypochloriten entwickeln beim Kochen O unter Bildung der entsprechenden Chloride, in verd. Lsg. werden sie durch Wärme in Gemenge von Chloriden und chlorsauren Salzen umgewandelt: $3MOCl = 2MCl + MClO_3$. Da sich dieselbe Zersetzung beim Verdunsten wässeriger Lsgen. der Hypochlorite selbst bei gewöhnlicher T. einstellt, sind diese Salze im festen Zustande nicht darstellbar. Durch Cl werden sie bei gewöhnlicher T. in Chloride und freie HClO übergeführt: $MOCl + Cl_2 + H_2O = MCl + 2HClO$, in der Hitze in chlorsaure Salze. $Co(NO_3)_2$ oder $Cu(NO_3)_2$, in kleinen Mengen heissen Lsgn. von Chlorkalk oder von Hypochloriten zugesetzt, entbinden sämmtlichen O derselben; vergl. Darstellungsmethoden des O (S. 380). Während freie unterchlorige Säure fast momentan oder doch sehr rasch bleichend wirkt, tritt diese Wirkung bei den Hypochloriten, wenn sie nicht mit freien Säuren versetzt werden, erst allmählich hervor.

Die Bildungswärme der unterchlorigen Säure in wässeriger Lsg. (Cl, O, H, Aq.) beträgt nach Thomsen (Thermochem. Unters. II. 399) + 29930 cal., ihre Neutralisationswärme (NaOH, ClOH, Aq.) 9980 cal.; bei der Oxydation durch Zersetzung von HClO Aq. zu HCl Aq. tritt eine Wärmetönung von + 9380 cal. ein.

Zur Erkennung der unterchlorigen Säure in wässeriger Lsg. dient ihr Geruch, ihre bleichenden Eigenschaften, die Fähigkeit SO_2 zu H_2SO_4, As_2O_3 zu Arsensäure zu oxydiren und bei Gegenwart freier H_2SO_4 aus Metalljodiden J in Freiheit zu setzen, sowie die Entwickelung von freiem Cl auf Zusatz von HCl. Zur Unterscheidung von freiem Cl in wässeriger Lsg., womit HClO viele Reaktionen theilt, empfiehlt Wolters (J. pr. [2] **7**. 408) mit Hg zu schütteln; Cl bildet weisses, in verd. Säuren unlösl. Quecksilberchlorür, HClO gelbliches oder braunes Quecksilberoxychlorid. Ist wenig HClO neben viel Cl vorhanden, so dass die Färbung des etwa entstandenen Oxychlorids durch die des Chlorürs verdeckt wird, so übergiesst man die Fällung mit verd. HCl. Gegenwart von $HgCl_2$ im Filtr. beweist dann das Vorhandensein von HClO im Untersuchungsobjekte. Vergl. Kopfer (l. c.).

Chlorige Säure.

$HClO_2$ oder H—O—O—Cl oder H—O—Cl=O, MG. berechnet 68,29. 100 Thle. enthalten: 51,79 Thle. Cl, 1,61 Thle. H und 46,60 Thle. O.

Wenn auch das Anhydrid dieser Säure, das Chlortrioxyd, Cl_2O_3, nicht existirt (siehe S. 498), so liefert doch jenes Gemenge von Cl und ClO_2, welches dafür angesehen wurde und welches durch gleichzeitige Einwirkung von As_2O_3 (Millon, A. ch. [3] **7**. 298; A. **46**. 281) oder Rohrzucker (Schiel, A. **109**. 318) oder Benzol (Carius, A. **140**. 317) oder Benzolsulfonsäure (Carius) oder Naphthalin (Herrmann, A. **151**. 63) und HNO_3 auf chlorsaures Kalium erhalten wird, mit H_2O chlorige Säure, $HClO_2$, mit Basen chlorigsaure Salze, allerdings nicht ausschliesslich, sondern gleichzeitig Chlorsäure, $HClO_3$, und deren Salze. Die Muttersubstanz der chlorigen Säure und Chlorsäure ist hier eben das Chlorperoxyd: $2ClO_2 + H_2O = HClO_2 + HClO_3$. Demzufolge enthält die gelbrothe wässerige Lsg. des vermeintlichen Chlortrioxyds freies Cl, $HClO_2$ und $HClO_3$.

Reine chlorige Säure ist selbst in wässeriger Lsg. nicht bekannt. Die sogen. wässerige chlorige Säure, aus $Cl + ClO_2$ dargestellt, liefert bei Neutralisation von Basen Mischungen von Chloriden, chlorigsauren Salzen oder Chloriten und chlorsauren Salzen oder Chloraten. War die zu neutralisirende Flüss. aus reinem ClO_2 gewonnen, so resultirt ein Gemenge von Chloriten und Chloraten. Hingegen sind die schwer lösl. schwefelgelben Flitter, die man auf Zusatz von Bleinitrat zu mit sogen. Chlortrioxyd übersättigter Barytlsg. erhält (Millon, Schiel l. c.), reines chlorigsaures Blei und die in analoger Weise durch Silbernitrat gefällte und beim Umkrystallisiren aus heissem H_2O in gelben Krystallschuppen erhaltene Verbindung chlorigsaures Silber.

Garzarolli-Thurnlakh (l. c.) stützt seinen Beweis für die Nichtexistenz des Cl_2O_3 auf die Beobachtung, dass die Ausdehnung, die das angebliche Chlortrioxyd durch Zersetzung in Cl und O mittelst Hitze erfährt, sich zum Vol. des dabei entstandenen O verhält wie 1 : 2, was wohl mit der Zersetzungsgleichung $2ClO_2 = Cl_2 + 2O_2$, nicht aber mit $2Cl_2O_3 = 2Cl_2 + 3O_2$ übereinstimmt. Nach der ersten dieser

Gleichungen liefern 2 Vol. Chlorperoxyd unabhängig von beigemengtem Cl 3 Vol. gasiger Zersetzungsprodukte, die 2 Vol. O enthalten, wie es der Versuch wirklich ergeben hat. Nach der zweiten Gleichung sollten je 2 Vol. Cl_2O_3 durch die Zersetzung auf 5 Vol. anwachsen und das Verhältniss des Zuwachses zu dem Vol. des gebildeten O wäre 3 : 3 oder 1 : 1. Spring (Bl. acad. Belg. [2] **39**, Juni 1875 und [2] **46**, Juni 1878) hat durch Einwirkung von Cl auf chlorsaures Silber $AgClO_3$ ein Gas erhalten, das auch nach Garzarolli-Thurnlakh die Zusammensetzung Cl_2O_3 besitzt. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass auch diese Substanz ein Gemenge ist. Sie bedarf jedenfalls einer erneuten eingehenden Untersuchung.

Trotzdem nach dieser Darlegung die reine chlorige Säure nicht bekannt ist, soll der Vollständigkeit halber angeführt werden, was über die Lsg., die sie enthalten soll, angegeben ist. Unter „sogen. Chlortrioxyd" ist im Nachfolgenden das oft erwähnte Gemenge von Cl und ClO_2 zu verstehen, über welches Näheres bei ClO_2 gesagt werden wird.

Kaltes H_2O nimmt vom sogen. Cl_2O_3 reichlich auf und bildet eine rothgelbe, verd. grüngelbe Lsg., die kräftig oxydirend und bleichend wirkt, letzteres im Gegensatze zur HClO auch bei Gegenwart von As_2O_3, da dieses nicht von ihr verändert wird (Millon l. c.). 100 g H_2O lösen bei 8,5 und 753 mm Druck 4,7, bei 23° und 760 mm 5,6 g sogen. Cl_2O_3 (Brandau, A. **151**. 340). Die Lsg. färbt die Haut gelb und schmeckt brennend (Schiel l. c.). Im Dunkeln ziemlich haltbar, zersetzt sie sich langsam im diffusen, im Verlaufe einiger Stunden im direkten Sonnenlichte in $HClO_3$, Cl und wenig O (Millon). Bei 50° liefert sie als intermediäre Zersetzungsprodukte HCl und $HClO_3$, von denen erstere mit noch unzersetzter $HClO_2$ sich zu Cl und H_2O umsetzt (Brandau).

Die wässerige Lsg. des sogen. Chlortrioxyds verändert Br in der Kälte nicht (Kämmerer, P. A. **138**. 404), ebenso wenig Au, Pt, Sb, löst hingegen sehr rasch amorphen P (Schiel), wandelt Zn, Cu, Pb in ihre Chloride und Chlorate, Hg in Oxychlorid (Schiel), H_2SO_3 in H_2SO_4, HJ in J, HNO_2 in HNO_3, O-ärmere Oxyde der Metalle in O-reichere, Ferro- in Ferrisalze um (Brandau l. c.; Toussaint, A. **137**. 114). In schwach sauren verd., aber nicht in stark sauren konz. Ferrosalz-Lsgn. ruft sie eine schwache Violettfärbung hervor (Lenssen, Fr. **1**. 165), was zur Erkennung dienen kann. Aus einer Lsg. von basischem Bleiacetat fällt sie PbO_2, aus Manganosalz-Lsgn. MnO_2.

Sogen. Chlortrioxyd, aus der verflüssigten Substanz zwischen 0° und 4° gasförmig entwickelt und in H_2O bei 0° eingeleitet, scheidet ein festes Hydrat aus, anfangs in harzigen Körnern oder Tropfen, die jedoch beim Umschütteln krystallinisch werden. Dieses Hydrat bleibt nach dem Filtriren und Abpressen zwischen Papier als gelbe blättrige, seidenartig glänzende Krystallmasse zurück, die bei + 10° noch nicht schmilzt und 50,07 bis 67,43% H_2O enthält. Es scheinen demnach mehrere Hydrate zu entstehen (Brandau). Von Alkalien wird die chlorige Säure nur langsam neutralisirt, von Alkalikarbonaten gar nicht. Bringt man die Säure mit überschüssiger Kalilauge zusammen, so tritt zwar sofort Entfärbung ein, aber auf Zusatz von Bleinitrat erfolgt nicht die Ausscheidung der charakteristischen schwefelgelben Flitter von chlorig-

saurem Blei, $Pb(ClO_2)_2$, sondern eine gelblichweisse Fällung, die sich bald in braunes PbO_2 umwandelt. Erst nach Zusatz überschüssiger Säure und etwa einstündigem Stehen ist chlorigsaures Kalium, $KClO_2$, entstanden, das aber nur nach raschem Eindampfen bis zur Krystallhaut in fester Form und unzersetzt erhalten werden kann, während bei langsamem Verdunsten der Salz-Lsg. selbst bei gewöhnlicher T. nur ein Gemenge von KCl und $KClO_3$ hinterbleibt.

Das K-, Na-, Ba-, Sr-Salz sind zerfliesslich, in H_2O und Alk. llösl., und werden durch Erhitzen auf 160°, bezw. 250°, 235° und 208° in ein Gemenge der Chloride und Chlorate umgewandelt. $Pb(ClO_2)_2$ und $AgClO_2$ sind gelb, krystallinisch und in H_2O schwerlösl. Die Salze werden schon durch CO_2 zerlegt. Aber weder durch diese noch durch stärkere Säuren kann man aus ihnen zur reinen $HClO_2$ gelangen (Millon, Brandau). Sie bleichen wie die freie Säure, Indigo-Lsg. auch bei Gegenwart von As_2O_3.

Chlorperoxyd.

Unterchlorsäure.

ClO_2, MG. 67,29. Enthält in 100 Thln.: 52,56 Thle. Cl und 47,44 Thle. O.

Geschichtliches. Die Verbindung wurde zuerst von H. Davy (1815. A. ch. **1.** 79) genauer untersucht, nachdem unzweifelhaft schon vorher Chenevix denselben Körper gerade so wie Davy durch Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf $KClO_3$ dargestellt hatte, durch seine explosiven Eigenschaften jedoch an weiteren Versuchen mit demselben verhindert worden war. Davy fand, dass das über Hg aufgefangene Gas, durch Erwärmen zur Explosion gebracht, sein Vol. um die Hälfte vergrössere und nahm an, dass das Explosionsprodukt eine Mischung von gleichen Raumtheilen Cl und O sei. In Wirklichkeit fand er darin 2 Vol. O auf 0,7 bis 0,9 Vol. Cl, hielt aber dafür, dass der Versuch die Cl-Menge zu klein ergeben habe, da sich ein Theil des Cl mit Hg verbunden habe. Die Unterchlorsäure selbst wirke auf Hg unmerklich ein. Soubeiran wies hingegen nach (A. ch. **48.** 116), dass das Gas, wenn auch langsam, von Hg vollständig absorbirt werde. Damit war die Richtigkeit von Davy's volumetrischer Analyse des Körpers in Frage gestellt. Die Untersuchungen von Stadion (1816. Gilb. **52.** 197) ergaben mit Sicherheit nur (in Uebereinstimmung mit Davy), dass die Unterchlorsäure bei der Detonation mittelst des elektrischen Funkens ein gleiches Vol. O bilde. Gay-Lussac (A. ch. **8.** 400) bestätigte Davy's Befund, indem er feststellte, dass 2 Vol. Unterchlorsäure 3 Vol. der Zersetzungsprodukte liefern, bestehend aus 2 Vol. O und 1 Vol. Cl. Dabei waren Fehler, die aus der Einwirkung des freien Cl auf Hg hervorgehen, durch die Versuchsanordnung umgangen. Danach war die Zusammensetzung der Substanz durch ClO_2 auszudrücken. Millon (A. ch. [3] **7.** 310) arbeitete, da er an der Reinheit der von seinen Vorgängern untersuchten gasförmigen Verbindung zweifelte, zum erstenmal mit der verflüssigten Unterchlorsäure. Er stellte fest, dass nach Neu-

tralisation mit KOH gerade die Hälfte des Cl der Unterchlorsäure durch Bleinitrat als $Pb(ClO_2)_2$ gefällt werde, und nahm an, dass die andere Hälfte als $KClO_3$ vorhanden sei. Dem zufolge ertheilte er der Verbindung die Formel Cl_2O_4. Calvert und Davies (A. **110**. 344) wiesen nach, dass bei der Einwirkung von Oxalsäure auf $KClO_3$ in der Hitze, CO_2, Unterchlorsäure und freies Cl entstehen. Erst Pebal ging bei seiner Untersuchung (A. **177**. 1) von einer genügend reinen Verbindung aus und stellte nach zuverlässigen Methoden unzweifelhaft fest, dass der Unterchlorsäure im Gaszustande die Molekularformel ClO_2 zukomme.

Darstellung. In 100 g konz. H_2SO_4, die durch eine Kältemischung gut zu kühlen ist, werden unter fortwährendem Rühren 15 bis 20 g fein gepulvertes reines $KClO_3$ eingetragen; die dickflüss. Mischung wird in einem Kolben, der davon nur zu höchstens 0,33 erfüllt sein darf, derart eingegossen, dass der Hals vollständig rein bleibt. Denn bei Berührung des mit einem Gasableitungsrohre versehenen, mit geschmolzenem Kautschuk gedichteten Korkes mit Theilen der Flüss. sind Explosionen unausbleiblich. Nun erwärmt man im Wasserbade auf 20°, später auf 30° bis 40°. Es entsteht um so mehr Cl und O neben ClO_2, je mehr H_2SO_4 angewendet und je rascher und stärker erwärmt wurde. Das Gas wird in mit Kochsalz-Eismischung gekühlten Röhren theilweise kondensirt und so von seinen Beimengungen befreit (Millon, A. ch. [3] **7**. 298). Calvert und Davies (A. **110**. 344) gewinnen ClO_2, mit CO_2 gemengt, durch Erhitzen von $KClO_3$ (2 Mol.) mit Oxalsäure (9 Mol.) auf 70° im Wasserbade, und Jacquelain (A. ch. **30**. 339) empfiehlt, zur Verminderung der Explosionsgefahr H_2SO_4 mit dem gleichen Vol. H_2O zu verdünnen. Die Entwickelung des Gases nach der Methode von Calvert und Davies wird nach Schacherl (A. **206**. 68) regelmässiger, wenn man dem Gemenge von $KClO_3$ und Oxalsäure verd. H_2SO_4 (1 Vol. Säure zu 2 Vol. H_2O) zusetzt.

Durch gleichzeitige Einwirkung von HNO_3 und reduzirenden Substanzen, wie Arsentrioxyd, Weinsäure, Rohrzucker, Benzol, Benzolsulfonsäure, auf $KClO_3$ entsteht nicht wie Millon, de Vrij, Schiel, Carius, Brandau (siehe S. 504) geglaubt haben, das Anhydrid der chlorigen Säure Cl_2O_3, sondern ein in seiner Zusammensetzung wechselndes Gemenge von ClO_2 und Cl (Garzarolli-Thurnlakh l. c.). Das gelbe, Lackmus bleichende explosive Gas, welches H. Davy (A. ch. **1**. 79) beim vorsichtigen Erhitzen von $KClO_3$ mit 2 Theilen verd. HCl auf 25° erhielt und wie auch später Gay-Lussac (A. ch. **8**. 408) und Thénard für eine einheitliche Verbindung von 2 Vol. Cl und 1 Vol. O hielt, die allerdings das abnorme Kondensationsverhältniss von 6 Vol. zu 5 Vol. aufwies, von Soubeiran (A. ch. **48**. 116) jedoch sowie von J. Davy (Phil. Mag. **17**. 49) für ein Gemenge angesehen wurde, besteht nach Pebal (l. c.) in Wirklichkeit aus ClO_2 und wechselnden Mengen Cl.

Zur Erklärung der Bildung von ClO_2 aus Kaliumchlorat und H_2SO_4 wird angenommen, dass vorerst $HClO_3$ entsteht, welche spontan in Ueberchlorsäure $HClO_4$, H_2O und ClO_2 zerfällt:

a) $2KClO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HClO_3$.

b) $6HClO_3 = 2HClO_4 + 4ClO_2 + 2H_2O$.

Eigenschaften. ClO_2 bildet bei gewöhnlicher T. ein dunkelgrüngelb gefärbtes Gas, im verd. Zustande etwa wie gebrannter Zucker, im konz. wie salpetrige Säure riechend, das bei 11° das SG. 2,3894 besitzt, entsprechend der Molekularformel ClO_2 (Pebal und Schacherl, A. **213**. 113). In einer Kochsalz-Eismischung kondensirt es sich zu einer lebhaft rothen (Millon), bei Gaslicht bromähnlich gefärbten Flüss. (Cohn, J. pr. **83**. 53) vom SG. 1,5 (Niemann, Brunner's Arch. **36**. 175), die nach Faraday (A. ch. [3] **15**. 257) in einer Mischung von fester CO_2 und Aether zu orangegelben spröden Krystallen erstarrt. Unterchlorsäure zeigt nach Gernez (C. r. **74**. 465) als Gas in seinem Absorptionsspectrum deutliche Streifen nur in Violett und Blau, welche Farben von der flüssigen Verbindung oder ihrer konz. wässerigen Lsg. ganz absorbirt werden. Die verd., kaum gefärbte Lsg. in Chloroform zeigt das Bandenspectrum ganz deutlich. Der von Millon mit + 20° angegebene Sied. wurde durch Bestimmung der Dampfspannung von Pebal bei + 9°, von Schacherl (A. **206**. 68) bei 9,9° unter 730,9 mm Druck gefunden. Durch Erwärmen auf 60 bis 63°, sowie durch den elektrischen Funken zersetzt es sich unter heftiger Explosion, im direkten Sonnenlichte langsam zu Cl und O. Gegenwart organischer Substanzen befördert die Explosion auch bei niedrigerer T. Bei Fernhaltung organischer Substanz ist die flüss. Verbindung ohne Explosion destillirbar (Schacherl). Im Dunkeln ist die Verbindung beständig. Im feuchten Zustande bleicht ClO_2 Lackmuspapier, ohne es vorher zu röthen, im trockenen ist es demselben gegenüber ohne Einwirkung (Stadion). Mit dem achtfachen Vol. H bildet es ein durch den elektrischen Funken oder durch Kontakt mit Pt-Schwamm detonirendes und dabei HCl und H_2O bildendes Gasgemenge (Stadion). Br und J wirken nach Kämmerer (P. A. **138**. 404) auf die gasförmige trockene oder feuchte Unterchlorsäure nicht oder kaum ein. P, S u. dergl. entzünden sich in dem Gase unter Detonation. Auf der heftig oxydirenden Wirkung der Unterchlorsäure beruht die Entzündung eines Gemenges von gleichen Theilen von $KClO_3$ und Zucker, Harz oder S durch einen Tropfen konz. H_2SO_4 oder die Entflammung von P unter H_2O, wenn man ihn mit etwas festem $KClO_3$ und H_2O überschichtet und durch eine bis auf den Boden des Kelchs, in welchem der Versuch angestellt wird, reichende, fein ausgezogene Pipette konz. H_2SO_4 zufliessen lässt.

Das flüssige ClO_2 sinkt in H_2O unter und löst sich beim Schütteln zu einer orangegelben Flüss. Oft tritt beim Zusammenbringen der flüssigen Verbindung mit H_2O Explosion ein; vom Gase absorbirt H_2O bei 4° 20 Vol., bei niedrigerer T. bildet sich ein nur unter Zersetzung schmelzbares gelbes Hydrat (Millon). Die wässerige Lsg. enthält $HClO_2$ und $HClO_3$. Im direkten Sonnenlichte zersetzt sie sich im offenen Gefässe (Popper, **227**. 161) im Wesentlichen zu $HClO_3$, O und Cl nach: $3ClO_2 + H_2O = 2HClO_3 + O + Cl$. Daneben entstehen kleine Mengen $HClO_4$ und HCl; in geschlossenen Gefässen erfolgt im Sonnenlichte die Zersetzung nach: $18ClO_2 + 9H_2O = 13HClO_3 + 6O + 5HCl$. Durch $KMnO_4$ wird wässerige ClO_2 quantitativ in $HClO_3$ übergeführt: $3ClO_2 + KMnO_4 + H_2O = MnO_2 + KClO_3 + 2HClO_3$ (Fürst, A. **206**. 75). Mit starken Basen bildet ClO_2 chlorigsaure Salze und Chlorate (Millon), auch wenn die Einwirkung im Dunkeln erfolgt (Garzarolli-

Thurnlakh, A. 209. 203): $2ClO_2 + 2KOH = KClO_2 + KClO_3 + H_2O$. Beim Zusammentreffen konz. Lsgn. von KOH und ClO_2 tritt Explosion ein, ebenso, wenn man festes KOH in ClO_2 wirft. Bei der Elektrolyse bildet sich in wässerigem ClO_2 $HClO_4$, während am + Pol eine geringe Menge O und Cl, am — Pol etwas mehr H auftritt. Aus HJ wird J abgeschieden: $10HJ + 2ClO_2 = 5J_2 + 4H_2O + 2HCl$, SO_2 wird zu H_2SO_4 oxydirt: $5SO_2 + 6H_2O + 2ClO_2 = 5H_2SO_4 + 2HCl$. Indigo wird gebleicht auch bei Anwesenheit von As_2O_3.

Konz. H_2SO_4 nimmt unter Gelbfärbung bei — 18° 20 Vol. ClO_2 auf, färbt sich beim Herausnehmen aus der Kältemischung roth und entwickelt bei + 10 bis 15° ein Gemenge von ClO_2, Cl und O. Daneben bildet sich $HClO_4$, die in der H_2SO_4 verbleibt. Eine theilweise Zersetzung in demselben Sinne erfährt die Unterchlorsäure schon bei der Darstellung aus $KClO_3$ und H_2SO_4. So erklärt sich die abnorme Ausdehnung, die Davy bei der Zersetzung der nicht gereinigten Unterchlorsäure durch Erwärmung, Stadion durch den elektrischen Funken beobachtet hat.

Wenn auch Pebal für die gasförmige Unterchlorsäure in Uebereinstimmung mit Davy und Gay-Lussac auf Grund vollkommen exakter Versuche die Molekularformel ClO_2 festgestellt hat, so ist es doch nicht ausgeschlossen, dass die flüssige Verbindung aus Mol. der Formel Cl_2O_4 besteht. Diese Annahme im Vereine mit der Thatsache, dass ClO_2 mit H_2O und Basen $HClO_2$ und $HClO_4$ bildet, würde die Unterchlorsäure als gemischtes Anhydrid dieser beiden Säuren erscheinen lassen, als $ClO_2—O—ClO$, ähnlich wie NO_2 im kondensirten Zustande N_2O_4, das gemischte Anhydrid der Salpetersäure und salpetrigen Säure, ist.

Chlorsäure.

Trioxychlorsäure.

$HClO_3$ oder Cl—O—O—O—H oder $\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>$Cl—OH, MG. berechnet = 84,25.

Enthält in 100 Thln.: 41,98 Cl, 1,18 H, 56,84 O.

Geschichtliches. Das Kaliumsalz der Säure wurde 1786 von Berthollet durch Einleiten von Cl in heisse Kalilauge gewonnen und als überoxydirtes salzsaures Kali bezeichnet. Gay-Lussac isolirte 1814 die freie Säure, ermittelte das Mengenverhältniss von Cl und O in derselben und bezeichnete sie als Chlorinsäure.

Die Chlorsäure ist nur in wässeriger Lösung und in Form ihrer Salze bekannt.

Darstellung. Man fügt zu einer kalten Lsg. von je 100 Thln. $Ba(ClO_3)_2$ verd. H_2SO_4 hinzu, welche 30,4 Thle. 90%iger Säure enthält, lässt absetzen oder filtr. und verdampft die klare Lsg., welche freie $HClO_3$ und weder H_2SO_4 noch Ba enthält, im Vakuum über H_2SO_4. Das $Ba(ClO_3)_2$ wird nach Böttger (A. 57. 138, Fr. 8. 455, J. 70. 433) in folgender Weise gewonnen. Man stellt durch Wechselwirkung von saurem Natriumtartrat, $NaHC_4H_4O_6$ (aus 7,5 Thln. Krystallsoda

und 7 Thln. Weinsäure, gelöst in 24 Thln. H_2O) mit der heissen Lsg. der erforderlichen Menge von $KClO_3$ (6 Thle., gelöst in 16 Thln. H_2O) chlorsaures Natrium dar, dessen Lsg. man nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Weinstein, $KHC_4H_4O_6$, abfiltr., fügt bei höchstens 56° Oxalsäure (6 Thle., gel. in 18 Thln. H_2O) hinzu, befördert die vollständige Ausscheidung des Natriumoxalats durch Abkühlung in einer Kältemischung aus Na_2SO_4 und HCl., giesst ab, neutralisirt mit $BaCO_3$ und gewinnt schliesslich das gebildete $Ba(ClO_3)_2$ nach genügendem Eindampfen in schönen Krystallen. Man kann eine wässerige Lsg. der Säure auch aus $KClO_3$ durch Zusatz der berechneten Menge von Kieselfluorwasserstoffsäure. H_2SiFl_6 gewinnen, wobei das Kalium als schwer lösliches Kieselfluorkalium K_2SiFl_6 herausfällt. Die nach der oben beschriebenen Methode von Böttger durch Wechselwirkung von chlorsaurem Natrium und Oxalsäure erhaltene $HClO_3$-Lsg. ist für viele Zwecke genügend rein. Bezüglich der Bildung von $HClO_3$ aus ClO_2 siehe Seite 508. In Form ihrer Salze entsteht die Verbindung beim Erhitzen von Lsgn., welche Hypochlorite enthalten: $3MClO = 2MCl + MClO_3$. Sie entsteht demnach auch direkt durch Einleiten von Cl in heisse Lsgn. starker Basen oder deren Karbonate neben den entsprechenden Chloriden: $6MOH + 3Cl_2 = 5MCl + MClO_3 + 3H_2O$ oder $3M_2CO_3 + 3Cl_2 = MClO_3 + 5MCl + 3CO_2$.

Eigenschaften. Die im Vakuum oder unter gewöhnlichem Drucke unterhalb 40° konz. Lsg. der $HClO_3$ ist dicklich, farb- und in der Kälte geruchlos; erwärmt riecht sie stechend, der HNO_3 ähnlich (Vauquelin, A. ch. **95.** 91; Gilb. **52.** 295). Lsgn. von $HClO_3$ lassen sich auch bei niedriger T. im Vakuum nicht weiter eindampfen, als bis die Flüss. die Zusammensetzung $HClO_3 + 7H_2O$ besitzt. Beim Versuche. sie weiter zu konzentriren, tritt unter stürmischer Gasentwickelung partielle Zersetzung ein. Der Rückstand ist dann nach $2HClO_3 + 9H_2O$ zusammengesetzt. Die Lsg. oder, wie Kämmerer (P. A. **138.** 390) annimmt, das Hydrat $HClO_3 + 7H_2O$ hat bei 14,2° das SG. 1,282. Weder $HClO_3 + 7H_2O$ noch $2HClO_3 + 9H_2O$ kann durch Abkühlung auf —20° zum Krystallisiren gebracht werden. Die Flüss. werden in der Kälte bloss dickflüssiger. Wässerige $HClO_3$ ist lichtbeständig. Beim Erwärmen über 40° zersetzt sie sich nach: $4HClO_3 = 2HClO_4 + H_2O + 3O + Cl_2$ (Serullas, A. ch. **45.** 204, 270). Sie scheint, wenn auch langsam, derselben Zersetzung schon bei gewöhnlicher T. zu unterliegen; denn Millon beobachtete dass der Rückstand einer Lsg. von $HClO_3$, die 2 Monate neben konz. H_2SO_4 unter einer Glocke gestanden, nur aus $HClO_4$ bestand. Bei der Elektrolyse wird sie am —Pol. zu HClO und weiterhin zu Cl reduzirt (Buff, A. **110.** 257). Sie röthet zuerst Lackmuspapier, bald darauf tritt Bleichung ein.

Bezüglich des elektrischen Leitungsvermögens steht $HClO_3$ der HNO_3 und $HClO_4$ sehr nahe, nicht aber der HJO_3, die der $HBrO_3$ nahe kommt. Diese ist zwischen HBr und HJO_3 einzuordnen (Kohlrausch, P. A. [2] **26.** 161). Ostwald (J. pr. **31.** 433) hat das molekulare Leitungsvermögen m, d. i. das Produkt vk aus dem spezifischen Leitungsvermögen k, und jenem Vol. der Lsg. in Litern v, welches ein MG. der Säure in Grammen enthält, bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt:

v	2	4	8	16	32	64
m	77,9	80,2	82,3	84	85,3	86
v	128	256	512	1024	2048	4096
m	87,4	88,7	88,7	88,6	87,3	85,7

Vergleiche auch Arrhenius (Rech. sur la conductibilité galvanique des elektrolytes, Stockholm. 1884 und J. **1884**. 246).

Die Wärmetönung bei der Bildung der $HClO_3$ in wässeriger Lsg. aus Cl und O (Cl_2, O_5, Aq.) würde —20480 cal. betragen. $HClO_3$ bildet sich jedoch, wie wir gesehen haben, nicht direkt, sondern nur bei der Reaktion von Cl auf eine starke Base. Die Wärmetönung bei Bildung der $HClO_3$ auf nassem Wege aus Cl, O und H (Cl, O_3, H, Aq.) würde +23940 cal. betragen. Die Neutralisationswärme (KOH, Aq.; $HClO_3$, Aqu.) beträgt 13760 cal. Die die Bildung des $KClO_3$ aus KOH und Cl begleitende Wärmetönung ist aus folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$5\,(H, Cl, Aq.) + 5\,(KOH\,Aq., HCl\,Aq.) + (Cl, O_3, H, Aq.) + (KOH\,Aq., HClO_3\,Aq.) - 3\,(H_2O)$$
$$196575 \text{ cal.} + 68750 \text{ cal.} + 23940 \text{ cal.} + 13760 \text{ cal.} - 205080 \text{ cal.} = 97945 \text{ cal.}$$

oder (6 KOHAq., 6 Cl) = 97945 cal., wenn $KClO_3$ gebildet wird.

Die Wärmetönung bei der Bildung von $KClO_3$ aus KOH und Cl ist, auf 3 Mol. Cl bezogen, um 24090 cal. grösser als die bei der Bildung von KOCl aus der gleichen Menge Cl. Denn der Wärmeeffekt der Reaktion $6\,KOH + 3\,Cl_2 = 3\,KOCl + 3\,KCl + 3\,H_2O$ summirt sich aus folgenden Gliedern:

$$3\,(H, Cl, Aq.) + 3\,(KOH\,Aq., HCl\,Aq.) + 3\,(Cl, O, H, Aq.)$$
$$117945 \text{ cal.} + 41250 \text{ cal.} + 89800 \text{ cal.}$$
$$+ 3\,(KOH\,Aq., HClO\,Aq.) - 3\,(H_2, O)$$
$$29940 \text{ cal.} - 205080 \text{ cal.} = 73855 \text{ cal.}$$

oder (6 KOHAq., 6 Cl) = 73855 cal., wenn KOCl gebildet wird.

Die Wärmemenge, die entbunden wird, wenn die nach Einleiten von Cl in kalte KOH-Lsg. resultirende, $3\,KCl + 3\,KClO$ enthaltende Flüss. durch Erwärmen in $5\,KCl + KClO_3$ übergeht, oder welche der Zersetzung von 3 KClO in $KClO_3 + 2\,KCl$ entspricht, beträgt somit 24090 cal. Die Wärmetönungen bei der Bildung von $KClO_3$ und KClO aus KOH-Lsg. und Cl verhalten sich nahezu wie 4:3 (Thomsen, Thermochem. Unters. II. 142 bis 146). Favre (Journ. pharm. chim. **24**. 316) fand für die Bildungswärme der Chlorsäure (Cl_2, O_5, Aqu.) aus Cl und O in wässeriger Lsg. durch Beobachtung der Reaktionswärme zwischen Cl und konz. Kalilauge mit dem Quecksilbercalorimeter einen circa sechsmal grösseren Werth, nämlich —130470 cal., den Thomsen für unrichtig hält.

Chlorsäure wirkt kräftig oxydirend. Sie verwandelt J in HJO_3, (Kämmerer P. A. **138**. 399), JCl und JCl_3 in der Wärme in Cl und HJO_3 (Henry, B. **3**. 892), Br allerdings nur spurenweise in $HBrO_3$ (Kämmerer), HCl in H_2O und Cl, H_2SO_3 in H_2SO_4 (Vauquelin), H_2S in H_2SO_4, PH_3 und H_3PO_3 in H_3PO_4 und wird durch salpetrigsaures Blei (Toussaint J. **1866**. 799) reduzirt. Durch Zn + verd. H_2SO_4 wird sie vollständig, durch Zn allein innerhalb 100 Stunden

zu 14%, durch Natriumamalgam hingegen gar nicht in HCl umgewandelt; Zn, auf welchem Cu niedergeschlagen ist, wirkt auf $HClO_3$ reduzirend (Thorpe, Soc. [2] **11**. 541). Sie löst Fe und Zn unter Entwickelung von H. Organische Substanzen wie Alk. und Ae. werden von ihr oxydirt. Papier mit $HClO_3$-Lösg. getränkt und an der Luft hängen gelassen, entzündet sich nach einiger Zeit, wenn die Säure infolge Verdunstung von H_2O konz. geworden ist, von selbst. 25 g $HClO_3$ in 200 ccm H_2O gelöst, geben, an Stelle von HNO_3 im Bunsenelemente verwendet, 0,8 der Wirkung von 200 g HNO_3 (Leblanc, A. ch. [4] **25**. 289).

Die Konstitution der Chlorsäure wird entweder durch die Formel Cl—O—O—O—H (Kekulé) oder $\begin{array}{c}O\\O\end{array}\!\!\gg$Cl—OH (Blomstrand, B. **1883**. 183, vergl. Spring, Bl. Akad. Belg. **39**. 882) ausgedrückt. Sie ist einbasisch. Ihre Salze, die Chlorate, sind durchweg in H_2O lösl. und entstehen entweder durch Einwirkung der freien Säure auf die freien Basen oder deren Karbonate oder die der Alkalien und alkalischen Erden oder durch Einwirkung von Hitze auf die Hypochlorite. Sie bleichen organische Farbstoffe nur in saurer Lsg., z. B. Indigo-Lsg. auf Zusatz von verd. H_2SO_4 in der Hitze. Bei tropfenweisem Zusatz von H_2SO_3 wird eine schwach gefärbte Indigosolution schon in der Kälte entfärbt (Frambert, D. **145**. 314). Die trockenen Alkalichlorate werden durch Erhitzen vorerst in Gemenge von Chloriden und überchlorsauren Salzen, weiterhin unter Entwickelung des gesammten O in Chloride übergeführt, die Chlorate der alkalischen Erden liefern beim Glühen neben O auch Cl und hinterlassen ihre Oxyde. Im festen Zustande erh., wirken Chlorate daher oxydirend, sie wandeln die sauerstoffärmeren Oxyde des Mn in MnO_2, PbO in PbO_2 um und bilden mit C, S, P, Sulfiden, organischen Substanzen, KCN und dergl. mehr explosive Mischungen, die nicht bloss durch Erhitzen, sondern auch durch Reibung oder Schlag und durch Berührung mit konz. H_2SO_4 unter glänzender Lichterscheinung detoniren oder bei entsprechenden Mischungsverhältnissen langsamer abbrennen. Durch konz. H_2SO_4 wird aus trockenen Chloraten bei gewöhnlicher T. ein Gemenge von Cl, O und ClO_2 entbunden, welche letzteres infolge der mit der Reaktion verbundenen Wärmeentwickelung oft explodirt.

Zur Erkennung der Chlorsäure dient die oben beschriebene Indigoentfärbung, die Entwickelung eines nach Cl riechenden gelbgefärbten Gases (Davy's Euchlorin) auf Zusatz von HCl, die Rothfärbung auf Zusatz von Brucin und konz. H_2SO_4, die jedoch im Gegensatze zu der durch HNO_3 unter gleichen Umständen bewirkten durch Zinnchlorür nicht in Violett umschlägt, sondern ganz verschwindet (Luck, Fr. 8. 406), die Blaufärbung von Anilinsulfat auf Zusatz von $HClO_3$ oder chlorsauren Salzen und H_2SO_4 (Böttger, A. **57**. 138, Fr. 8. 455, J. pr. **70**. 433 und Braun, Fr. **6**. 42, 9. 436). Durch $AgNO_3$ werden Lsgn. reiner Chlorate nicht getrübt.

Verwendungen. Freie $HClO_3$ wird von Jeserich (Fr. **1883**. 472) zusammen mit HCl zur Zerstörung von Leichentheilen bei gericht-

lichen Analysen empfohlen. Sie soll rascher wirken als das gewöhnlich zu diesem Zwecke verwendete $KClO_3$; $KClO_3$ und $Ba(ClO_3)_2$ finden in der Feuerwerkerei, Gemische von $KClO_3$ und Sb_2S_3 zur Herstellung von Zündspiegeln und Friktionszündern Anwendung. Endlich dient $KClO_3$ als Arzneimittel und zur Darstellung von O in Laboratorien.

Ueberchlorsäure.

Perchlorsäure, Tetraoxychlorsäure.

$HClO_4$ oder Cl—O—O—O—O—H oder $O_3\overset{VII}{Cl}—OH$, MG. 100,21.
Enthält in 100 Thln.: 35,29 Cl, 1,00 H und 63,71 O.

Geschichtliches. Die Ueberchlorsäure wurde in Form ihres Kaliumsalzes als Zersetzungsprodukt von $KClO_3$ bei der Einwirkung von konz. H_2SO_4 neben Unterchlorsäure zum ersten Male von Stadion (Gilb. **52**. 197, 339) beobachtet und aus $KClO_3$ durch Dest. mit H_2SO_4 auch im freien Zustande gewonnen.

Darstellung. Nach Roscoe (A. **121**. 347) werden 600 g $KClO_3$ mit soviel H_2SiFl_6 gekocht, als man aus 1 kg Flussspath erhält; man giesst vom ausgeschiedenen K_2SiFl_6 ab, dampft unter zeitweiliger Entfernung des sich noch nachträglich abscheidenden Kieselfluorkaliums bis zum Auftreten dichter weisser Dämpfe ab und dest. den Rückstand. Um vollkommen reine wässerige Säure zu gewinnen, befreit man das Destillat durch überchlorsaures Silber von HCl, durch $Ba(ClO_4)_2$ von H_2SO_4 und rektifizirt nochmals. Soll daraus die wasserfreie Säure $HClO_4$ dargestellt werden, so wird die wässerige Säure mit ihrem vierfachen Vol. konz. H_2SO_4 dest. und die bei 110° übergehende leicht bewegliche Flüss. gesondert aufgefangen und nochmals dest. Bei fortgesetzter Dest. der wässerigen Säure mit H_2SO_4 gehen bei ungefähr 200° dicke ölige Tropfen des Dihydrats, $HClO_4 + 2H_2O$ (siehe weiter unten) über, die, mit dem ersten aus $HClO_4$ bestehenden Destillate zusammentreffend, Kryst. von Ueberchlorsäuremonohydrat, $HClO_4 + H_2O$, bilden. — Nach einer zweiten Vorschrift von Roscoe wird 1 Thl. $KClO_4$ mit 4 Thln. ganz konz. H_2SO_4 so lange dest., bis die übergehenden Tropfen nicht mehr erstarren. Aus 100 g $KClO_4$ erhält man so 14 g Kryst. von $HClO_4 + H_2O$. Diese werden aus einer kleinen Retorte bei 110° dest., bis im Retortenhalse Kryst. erscheinen. Nach Nativelle (J. pr. **26**. 405) erhält man eine wässerige, allerdings sehr konz. Säure vom SG. 1,72 bis 1,82, wahrscheinlich $HClO_4 + 2H_2O$, durch Dest. von 1 Thl. feinzerriebenem $KClO_4$ mit 2 Thln. H_2SO_4, die 0,1 ihres Gewichtes H_2O enthält, bei 140°, Zusatz von Silbersulfat in geringem Ueberschusse und von frisch gefälltem $BaCO_3$, bis Ba anfängt in Lsg. zu gehen, jedesmaliges Dekantiren vom entstandenen AgCl und $BaSO_4$, und neuerliche fraktionirte Dest. Wenn dabei die T. möglichst lange unter 140° gehalten wird, so geht anfangs fast nur H_2O über, später Säure vom angegebenen SG., die man in einer besonderen Vorlage auffängt. Man erhält davon 15 Thle. für je 100 Thle. angewandten Kaliumperchlorats. Die erwähnte Bildung von Ueberchlorsäurehydrat

bei der Dest. von $HClO_4$ oder $KClO_4$ mit konz. H_2SO_4 ist die Folge einer partiellen Zersetzung der $HClO_4$ in Cl und O, welche entweichen und in H_2O, das die Hydratbildung veranlasst. Zur Darstellung reiner Lsg. von $HClO_4$ ohne Dest. fällt Henry (A. **31**. 345) aus einer Lsg. von $Ba(ClO_4)_2$ das Ba durch die eben zureichende Menge von H_2SO_4. In ähnlicher Weise, aber weniger bequem und weniger rein kann man sie durch Zersetzung von gelöstem $KClO_4$ mit H_2SiFl_6 gewinnen.

Sonstige Bildungsweisen. 1. Bei längerem Stehen von wässeriger $HClO_3$ neben H_2SO_4 (Millon, l. c., siehe $HClO_3$). 2. Beim Erhitzen von $HClO_3$-Lsg. (Serullas, A. ch. **45**. 270). 3. Bei Einwirkung von H_2SO_4 auf $KClO_3$ neben Cl, O und ClO_2 (Stadion, Gilb. **52**. 197 und 339) auch durch Einwirkung von HNO_3 auf $KClO_3$ als $KClO_4$ (Penny, A. **37**. 203; J. pr. **23**. 296). 4. Durch Elektrolyse von wässeriger KCl-Lsg. mit oder ohne Zusatz von H_2SO_4, in letzterem Falle als Kaliumsalz, oder auch in derselben Weise aus trichlormethylsulfonsaurem Kalium, $KCCl_3.SO_3$ (Kolbe, A. **64**. 236). 5. Durch Elektrolyse der wässerigen Lsg. von ClO_2 (Stadion). 6. Ebenso aus wässeriger HCl und aus Chlorwasser (Riche, Gmelin-Kraut, **1872**. I. 2. 373). 7. Durch Elektrolyse von Chloraten (Stadion l. c.) 8. Durch Einwirkung des Sonnenlichtes auf ClO_2-Lsg. (Millon, A. ch. [3] **7**. 298, A. **46**. 281; Popper, A. **227**. 161). 9. Als Kaliumsalz neben KCl durch Erhitzen von $KClO_3$ (Serullas, A. ch. [2] **45**. 270). Es wird so lange erh., bis die teigig gewordene Schmelze etwa 9% O entwickelt hat. Durch Extrahiren mit kaltem H_2O, welches hauptsächlich das KCl löst und das schwer lösl. Perchlorat ungelöst lässt, und durch Umkryst. des Rückstandes aus heissem H_2O erhält man 60% des $KClO_3$ an reinem $KClO_4$, welches das Ausgangsmaterial für die oben beschriebenen Darstellungen der freien Säure bildet.

Eigenschaften der reinen Ueberchlorsäure $HClO_4$. Farblose. leicht bewegliche, rauchende und im höchsten Grade ätzende Flüss., SG. bei 15,5° 1,782. Die durch die Säure erzeugten Wunden sind sehr schmerzhaft und bösartig. Bei nicht sorgsamer Dest. erhält man leicht ein gelblich bis bräunlich gefärbtes Präparat. Beim Aufbewahren selbst im Dunkeln tritt nach einiger Zeit Färbung und nach 1 bis 2 Wochen Explosion ohne äussere Veranlassung ein. Die Säure dunkelt beim Erhitzen auf 72° merklich nach, entwickelt bei 92° anscheinend Cl und ClO_2 und dichte weisse Nebel, die sich zu einer braunen Flüss. mit ca. 95% $HClO_4$ verdichten. Bei weiterem Erhitzen über 92° tritt heftige Explosion ein. Der Rückstand erstarrt nach dem Erkalten zu einer farblosen Krystallmasse mit ca. 88% $HClO_4$, wesentlich aus dem Hydrate $HClO_4 + H_2O$ bestehend (Roscoe). In Berührung mit Holzkohle, Holz, Papier, Ae. und anderen organischen Substanzen tritt eine ausserordentlich heftige Explosion ein. Mit Alk. mischt sich die Säure entweder unter freiwilliger Erwärmung und wandelt ihn dann in Diäthyläther um, oder es tritt beim Einfallen des ersten Tropfens der Säure in den Alk. Explosion ein. Die Säure bildet weder mit Alk. noch mit Diäthyläther Ueberchlorsäureester (Roscoe).

Ueberchlorsäuremonohydrat, $HClO_4 + H_2O$. $HClO_4$ vereinigt sich unter Zischen und starker Erwärmung mit 1 Mol. H_2O zu einem Hydrate, das nach dem Erkalten kryst. erstarrt. Die Krystalle sind anfangs gelblich, entfärben sich aber im Sonnenlichte nach kurzer Zeit. Das Monohydrat bildet lange Nadeln, schmilzt bei 50° und erstarrt zwischen 49,5 bis 50° unter starker Kontraktion. Es löst sich in H_2O unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, indem es noch ein zweites Mol. H_2O zum Dihydrat bindet. Sein Dampf bildet an der Luft weisse Nebel. Bei 110° zerfällt es in $HClO_4$ und in das bei 203° übergehende Dihydrat. Das Monohydrat entsteht auch, wenn bei Dest. von $HClO_4$ mit H_2SO_4 die bei 110° übergehende mit der bei 203° siedenden Fraktion zusammentrifft: $HClO_4 + (HClO_4 + 2H_2O) = 2(HClO_4 + H_2O)$ (Roscoe, vergl. Serullas sowie Weppen. A. 29. 318).

Ueberchlorsäuredihydrat, $HClO_4 + 2H_2O$, ist eine farblose, dicke, ölige Flüss. von relativ grosser Beständigkeit. Es wird bei langsamer Dest. wässeriger Ueberchlorsäure-Lsgn. als bei 203° siedende Fraktion erhalten, nachdem zuvor fast nur H_2O, später etwas Säure übergegangen ist, oder wenn man $HClO_4$ oder das Ueberchlorsäuremonohydrat mit der nöthigen Menge H_2O zusammenbringt, auch schon beim blossen Stehen beider Verbindungen an der Luft, wobei die Kryst. des Monohydrats allmählich zerfliessen. Zusammensetzung und Sied. variiren übrigens mit dem Luftdrucke, wodurch der Charakter der Substanz als einer konstanten und homogenen Verbindung von $HClO_4$ und $2H_2O$ zweifelhaft wird. Roscoe fand darin 71,6 bis 72,2% $HClO_4$, während die Formel des Dihydrats 73,11% verlangt. SG. 1,72 bis 1,82 (Nativelle), 1,65 (Serullas). Das Dihydrat raucht ein wenig an der Luft, röthet Lackmuspapier und bleicht es erst nach längerer Zeit. Auf Papier verdunstet, entzündet es dasselbe nicht, wohl aber wenn man es in den Dampf der siedenden Flüss. bringt. Mit Chlorsäuredihydrat getränktes Papier verknistert beim Berühren mit einer glühenden Kohle unter Funkensprühen (Serullas).

Wässerige $HClO_4$ ist geruchlos und schmeckt stark sauer. Vom Sonnenlichte, HCl, H_2S, SO_2 wird sie nicht verändert (Stadion), von Br und von J um so leichter, je konz. die Lsg. Erwärmt oder bei Gegenwart von H_2SO_4 oxydirt sie nach Kämmerer (P. A. 138. 406, J. pr. 90. 190) J zu Jodsäure oder Ueberjodsäure. Salpetrige Säure wird von ihr selbst beim Erhitzen nicht verändert, Toussaint (A. 137. 140). Die von Kämmerer behauptete Bildung von Ueberbromsäure durch Einwirkung von $HClO_4$ auf Br findet nicht statt. Zn und Fe werden von wässeriger Ueberchlorsäure unter Entwickelung von H zu ihren Perchloraten gelöst.

$HClO_4$ ist eine starke einbasische Säure und bildet neutrale und mit manchen mehrsäurigen Basen auch basische Salze (Perchlorate). Die Salze sind mit den übermangansauren Salzen isomorph, mit Ausnahme des Kalium- und Rubidiumsalzes in H_2O llösl., manche sogar zerfliesslich, zum Theile auch lösl. in Alk. Auf glühende Kohle geworfen, verpuffen sie, wenn auch weniger heftig wie die Chlorate. Beim Erhitzen zersetzen sie sich theils zu O und Metallchloriden, theils wie die Perchlorate der alkalischen Erden zu Cl, O und Metalloxyden. Mit

HCl liefern sie selbst in der Kochhitze weder Cl noch Chloroxyde (Stadion-Serullas), und von konz. H_2SO_4 werden sie bei 100° noch nicht verändert. Bei höherer T. erleiden sie damit die oben bei der Darstellung der $HClO_4$ geschilderten Umwandlungen und bei einem 40fachen Ueberschuss an H_2SO_4 werden sie in der Nähe von 350° vollständig in Sulfate, Cl und O übergeführt.

Für das molekulare elektrische Leitungsvermögen der $HClO_4$ (m) hat Ostwald in Lösungen, die ein Gramm-MG. in v Litern enthalten, folgende Werthe gefunden (J. pr. [2] **32**. 310):

v	2	4	8	16	32	64
m	17,1	82,1	84,6	86,2	88,1	89,2
v	128	256	512	1024	2048	4096
m	89,7	89,9	89,9	89,3	89,3	87,8

In Bezug auf ihr Leitungsvermögen steht daher die $HClO_4$ der $HClO_3$ und HNO_3, nicht aber der HJO_3 nahe.

Die Bildungswärme der $HClO_4$ (flüssig) aus Cl, O_4 und H beträgt + 19100 cal., in Lsg. (Cl, O_4, H, Aq.) + 39350 cal. Die Wärmetönung beim Verdünnen einer $HClO_4$ mit n Mol. H_2O zu $HClO_4$ + 600 H_2O ist aus Folgendem ersichtlich:

n	0	1 (kryst.)	1 (flüssig)	1,43
Verdünnungsw. in cal.	+ 20300 b. 13°,	+ 7720 b. 18°,	+ 11700,	+ 7370 b. 18°,

n	2	2,325	3,085	4,15
Verdünnungsw. in cal.	+ 5300,	+ 4360 b. 21°,	+ 1230,	+ 600,

n	5,215	6,28	9,5	46,35	96,5	196,5
Verdünnungsw. in cal.	+ 310,	+ 48,	— 237,	— 93,	— 25,	0

Die spezifische Wärme (C) und Molekularwärme (M) von Ueberchlorsäurelsg. mit n H_2O beträgt:

n	3,085	5,4	9,59	46,35	590
C	0,501	0,575	0,6705	0,893	0,993
M	n H_2O + 22,63,	n H_2OH + 17,1,	n H_2O + 10,5,	n H_2O + 0,5,	n H_2O + 0,0

(Berthelot, C. r. **93**. 240, 291).

Die Neutralisationswärme (NaOHAq., ClO_4HAq.) beträgt nach Thomsen 14080 cal.

Konstitution. A priori könnte man der $HClO_4$ die Strukturformel Cl—O—O—O—O—H zusprechen oder

$$\begin{matrix} O\diagdown & \\ O{=}Cl{-}OH \\ O\diagup & \end{matrix}$$

Nimmt man die erstere an, dann erscheinen ihre Hydrate als Molekularverbindungen, in denen der einbasische Charakter der wasserfreien Säure erhalten bleibt. Entscheidet man sich für die zweite, wie Blomstrand (B. **1883**. 183) thut, und wozu man namentlich wegen der Isomorphie der Permanganate und Perchlorate geneigt sein könnte, so könnte — aber müsste nicht — das Monohydrat die durch die Formel

$$\begin{matrix} & \diagup OH \\ O \diagdown \\ O \diagup\!\!Cl & {-}OH \\ & \diagdown OH \end{matrix}$$

das Dihydrat, dessen Charakter als homogene Verbindung freilich zweifelhaft ist, die durch

$$\begin{matrix} HO\diagdown & & \diagup OH \\ O{=}Cl & {-}OH \\ HO\diagup & & \diagdown OH \end{matrix}$$

ausge-

drückte Konstitution besitzen und die eine Verbindung demnach eine drei-, die andere eine fünfbasische Säure sein. Aber weder die Zusammensetzung der Salze, noch die oben mitgetheilten Beobachtungen über die Neutralisationswärme und die Leitfähigkeit der Säure für den galvanischen Strom deuten die Existenz einer mehrbasischen $HClO_4$ an. Dieses Argument fällt gegen die Formel von Blomstrand um so mehr ins Gewicht, als die Ueberjodsäure, H_5JO_6, wenn auch nicht fünf-, so doch bestimmt als mehrbasisch — nach Thomson bei verdoppeltem Molekül als vierbasisch — anzusehen ist. Andererseits scheint gegen die Konstitution $Cl—O_4—H$ die relativ grosse Beständigkeit der $HClO_4$ zu sprechen. Eine Entscheidung zwischen der einen und der anderen Formel scheint hier derzeit eben so wenig möglich wie zwischen den analogen Formeln bei den anderen Sauerstoffsäuren und Oxyden des Cl.

Erkennung. Auf Zusatz von Kaliumacetat in konz. Lsg. zu nicht verd. Lsgn. von $HClO_4$ entsteht ein kryst. Niederschlag von $KClO_4$. Zum Unterschiede von allen anderen Oxysäuren des Cl wird von $HClO_4$ Indigolsg. weder für sich noch nach Zusatz von H_2SO_3 entfärbt. Im Gegensatze zu den Chloraten werden Perchlorate durch die Cu-Zn-Kombination nicht zu Chloriden reduzirt. Konz. H_2SO_4 wirkt in der Kälte nicht, in der Hitze schwierig auf $HClO_4$ (Unterschied von $HClO_3$). $AgNO_3$ lässt Lsgn. von $HClO_4$ und ihren Salzen klar.

Zeisel.

Brom.

Br, AG. 79,76, MG. 159,52, entsprechend der Molekularformel Br_2, W. 1.

Geschichtliches. Br wurde 1826 von Balard aus Mutterlaugen der Seesalzgewinnung erhalten und eingehend untersucht (A. ch. **32**. 337; P. A. **8**. 114, 319, 461; Bibl. univ. **58**. 372; J. pr. **4**. 165). Schon früher hatten Joss (J. pr. 129) und Liebig Br erhalten, dasselbe aber für Se oder Chlorjod angesehen. Von älteren Mittheilungen über Br seien hier noch citirt: Liebig (Schw. **48**. 106, **49**. 102); Vogel, (Kastn. Arch. **10**. 119); Löwig (Das Brom und seine chem. Verhältnisse, Heidelberg 1829, P. A. **14**. 485); Delarive (A. ch. **35**. 160); Berzelius (P. A. **14**. 104).

Vorkommen. Br wird infolge seiner grossen Reaktivität in der Natur niemals in freiem Zustande angetroffen. Bromverbindungen begleiten in geringen Mengen die analogen Chlorverbindungen. Im Seewasser finden sich für 100 g darin enthaltenen Cl etwa 340 mg Br (genauere Zahlen und ältere Angaben, Berglund, B. **18**. 2888). Im Wasser des Todten Meeres aus 300 m Tiefe finden sich 0,7093 % Br, an der Oberfläche weniger (Terreil, C. r. **62**. 1329). Br findet sich in vielen Salzsoolen und Mineralwässern, von denen die zu Neusalzwerk bei Minden, Kreuznach, Sulza besonders reich daran sind (vergl. die erschöpfende Zusammenstellung: Gmelin-Kraut, 6. Aufl. I. 320), spurenweise im Regen- und Schneewasser (Marchand, C. r. **31**. 495), vergl. auch Wasser S. 415; in vielen Seepflanzen (Balard) und Thieren (vergl. Sarphati, Repert. **59**. 314, Nadler, J. **1862**. 14), z. B. in Fucus crispus (Fordos und Gélis, Berz. J. **24**. 649), Fucus vesiculosus (Marsson, J. **1851**. 320), Spongia usta (Ragazzini, Ph. C. **1835**. 289), in Häringen, im Leberthran (Jonas, A. **26**. 346), auch in manchen Süsswasserorganismen (Zenger, A. P. [3] 6. 137, Meyrac, C. r. **30**. 475); im normalen menschlichen Harne (Grange, C. r. **34**. 332), dann in mehreren Mineralien, wie Bromargyrit (AgBr), Megabromit, Mikrobromit, Embolit (AgBr und AgCl in variabeln Verhältnissen). Eine Hauptquelle für technische Darstellung sind die über dem Steinsalzlager vorkommenden Abraumsalze (Stassfurt), aber auch Amerika bringt aus den Salinen von Tarentum, Saginaw, Saratoga etc. grosse Mengen von Br in den Handel. Geringe Mengen von

Br werden auch gefunden im Chilisalpeter (Grüneberg, J. pr. **60**. 172), in Steinkohlen (Duflos, J. **1847**. 379), daher auch im Gaswasser (Mène, C. r. **30**. 612), und käuflichem daraus dargestellten NH_4Cl (Merk Repert. **31**. 454 und Geiger), in schlesischen Zinkerzen, in französischen Phosphoriten (Kuhlmann, C. r. **75**. 1678). — Nach Young (Sill. Am. J. [3] **4**. 356) ist das Vorkommen von Br auf der Sonne zweifelhaft.

Darstellung und Bildungsweisen. Man erhält freies Br aus HBr und Bromiden durch Cl (vergl. Balard), wobei ein Ueberschuss an Cl, welcher ClBr bilden würde, zu vermeiden ist, und extrahirt das Br durch Destillation oder Ausschütteln mit Chloroform, Ae., CS_2, ferner durch Destillation mit Braunstein und H_2SO_4 (Mohr, A. **22**. 66), mit chromsaurem Kalium und HCl (Leisler, D. **179**. 386) oder mit chromsaurem Kalium und H_2SO_4 (von Bolas und Groves, A. **160**. 176, zur Laboratoriumsdarstellung aus Rückständen empfohlen). HBr gibt mit Bromsäure Br und H_2O. Vergl. Stas (A. Suppl. **4**. 197) und weiter unten bei Reinigung.

Zur technischen Darstellung (vergl. Mylius, Hoffmanns Ber. über die Entw. der chem. Ind. Braunschweig 1875. **1**. 129) werden Salzsoolen, Seewasser oder Abraumsalzmutterlaugen durch Erkalten und Auskrystallisiren möglichst von fremden Salzen befreit und mit entsprechender Menge Braunstein und H_2SO_4 aus Bleiretorten oder Gefässen aus Sandsteinplatten destillirt. Es entweicht zunächst reines Br, dann ClBr, zuletzt Cl. Das Br wird in Thonkühlschlangen kondensirt und nochmals rektifizirt, wobei ClBr in die ersten, CBr_4 in die letzten Antheile des Dest. übergeht. Die Abdämpfe werden in KOH, Zn oder Eisenspähne geleitet, und das Gemenge von $KBr + KBrO_3$ bezw. $ZnBr_2$ oder Eisenbromürbromid auf KBr (siehe dieses) verarbeitet. — Die Mutterlaugen werden reicher an Br erhalten, wenn sie zuerst mit H_2SO_4 vorsichtig erhitzt werden. Es geht nur HCl fort und aus dem Rückstand kryst. noch Sulfate (Hermann, P. A. **13**. 175. **14**. 625; M. Hermann, J. pr. **60**. 285). — Defosses (J. Ph. **13**. 252) kochte die $MgBr_2$ haltenden Laugen zunächst mit Kalk, um beim Abdampfen weniger leicht dissociirendes $CaBr_2$ zu erhalten. — Jodhaltende Laugen werden von J befreit durch Ausfällen mit Cl (Barruel Bussy, J. pr. **13**. 251); durch nitrose H_2SO_4 und Ausschütteln mit Benzol (Rapp. de l'expos., Paris 1868. **7**. 128), durch Fällung als Cu_2J_2 (Balard). Frank (Chem. J. **1878**. 329) konstruirte einen Apparat, in dem zur Freimachung des Br unter Benutzung des Gegenstromprinzipes Cl auf die Laugen einwirkt. Im Salzwerk Neustassfurt (D.R.P. 46320) mischt man die Karnallitlaugen, welche 0,2 % Br enthalten, mit Magnesiableichflüssigkeit (erhalten durch Einwirkung von Cl auf in H_2O vertheilte MgO), setzt eine Säure zu und destillirt das Br im Wasserdampfstrome ab. Der Prozess verläuft nach folgender Gleichung:

$$Mg(ClO_3)_2 + 6\,MgBr_2 + 12\,HCl = 7\,MgCl_2 + 6\,H_2O + 12\,Br.$$

Vergl. auch Müller und Böckel (D. **235**. 53). Nahnsen (Patentbl. **11**. 728. D.R.P. 53395) will Br gewinnen, indem er Lsgn. von Bromiden bei 7°, besser bei 0° und niedrigerer T. der Elektrolyse unterwirft; durch die Abkühlung soll die Bildung von HBr und Sauerstoff-

verbindungen des Br verhindert werden. Ueber ehemalige Gewinnung von Br aus Meersalzmutterlaugen und Steinsalz auf Wangerooge vergl. Graham-Otto 5. Aufl. **2**. 391.

Reinigung. Als Verunreinigungen des käuflichen Br finden sich Cl, resp. ClBr, J, Cy (Phipson, Ch. N. **28**. 51), Bromkohlenstoff, Bromoform etc. (vergl. Hermann, J. pr. **60**. 285, A. **95**. 211; Poseleger, P. **71**. 297), nach Reymann (B. **1875**. 792) erkennbar durch die geringere Löslichkeit des Br in H_2O und nach Behandlung mit KJ und $Na_2S_2O_3$ am Geruche. Chlorbrom kann durch Waschen mit H_2O nur theilweise entfernt werden. Nach Piria (Berz. J. **19**. 277) führt man chlorhaltiges Br in $BaBr_2 + BaCl_2$ über und gewinnt aus dem trockenen Salzgemenge durch Extraktion mit absol. Alk., der $BaCl_2$ ungel. lässt, chlorfreies $BaBr_2$, das nun chlorfreies Br liefert. Adriani (J. pharm. [4] **11**. 20) empfiehlt zur Reinigung Waschen mit H_2O und Digestion mit Stärkekleister (zur Entfernung des J). Man digerirt Br mit KBr und dest. (vergl. Ramsay und Young Soc. **49**. 453). Nach Stas (Unters. über die Gesetze der chem. Prop. und AG., Leipzig 1867, auch Jahn, B. **1882**. 1238) befreit man zunächst das zur Darstellung zu verwendende KBr von einem Gehalte an J, indem man 0,25 desselben so lange mit Br versetzt, bis das ausgeschiedene J sich unter Bildung von Bromjod wieder gelöst hat, den Rest von 0,75 des KBr hinzufügt und mit Schwefelkohlenstoff, der alles J und einen Theil des Br aufnimmt, ausschüttelt. Das reine KBr wird mit Kaliumbromat und H_2SO_4 dest., das Br in einer Lsg. von KBr oder $CaBr_2$ aufgefangen, durch H_2O ausgefällt, wobei Cl als KCl in Lsg. bleibt, und mit $CaBr_2$, P_2O_5 und geglühtem BaO getrocknet. (Vergl. Stas, Mém. Acad. Belg. I. **43**. [2] 1 bis 105 und Brauner, M. **1889**. 431.) — Pierre (A. ch. [3] **20**. 45) reinigte Br durch Dest. über Cl-freiem Braunstein, Waschen mit H_2O und Dest. über $CaCl_2$. Oder er verwandelte durch Kryst. gereinigtes $KBrO_3$ durch Glühen in KBr und dest. dieses mit Braunstein und H_2SO_4.

Physikalische Eigenschaften. Br ist eine dunkelbraunrothe, nach Schönbein (J. pr. **55**. 154) bei niedriger T. merklich hellere, schwere, aber doch leicht bewegliche Flüss. Es verflüchtigt sich bei gewöhnlicher T. sehr rasch unter Verbreitung eines intensiven und sehr haftenden Geruches.

SG. des flüss. Br = 2,966 (Balard l. c.). — 2,98 bis 2,99 bei 15° (Löwig l. c.). — 3,18824 bei 0° und 2,98218 beim Sied. (Thorpe, Soc. **37**. 141. 322). — 3,1875 bei 0° (van der Plaats, R. **5**. 34). — 2,9483 beim Sied. (Ramsay, B. **13**. 2146), 3,25 beim S. (Quinke, P. A. **135**. 642). — 3,18718 bei 0°, für $t = -7$ bis $+ 60°$ entspricht $V = 1 + 0{,}001038186\, t + 0{,}0000017114\, t^2 + 0{,}000000005447\, t^3$ (Pierre, A. **64**. 174).

Reines Br erstarrt in Kältemischung bei — 7,2 bis 7,3° zu einer braunen Masse von muscheligem Bruch, die an der Luft vielleicht durch Einfluss von Feuchtigkeit ein jodgraues und kryst. Aussehen erhält. Ein Gehalt an J. erhöht den S. nur unwesentlich, bei einem Gehalte von nur 3 bis 4% Cl wird Br aber bei — 15° noch nicht fest. Käufliches Br erstarrt bei — 9 bis 10° (Philipp, B. **12**. 1424). — Als S. des Br

wurden noch gefunden: — 19° (Löwig), — 18 bis 20° (Serullas, A. ch. 34. 96). — 25° (Liebig, J. 1. 102). — 21° (Quinke, P. 135. 642), —24,5° (Baumhauer, B. 1871. 927). An sorgfältig gereinigtem Br: — 7,5 bis 8° (Pierre, A. 64. 174); —7 bis 7,45° (Ramsay und Young, Soc. 49. 453); — 7,3° (van der Plaats, R. 5. 34), 7,32° (Regnault, A. ch. [3] 26. 274, auch P. A. 78. 124). Br vermindert beim Erstarren sein Vol. um etwa 6 % (Pierre l. c.). Nach Billet (J. 1855. 46) dehnt sich hingegen Br beim Erstarren aus.

Die Dampftension beträgt nach Bakhuis Roozeboom (R. 3.)

bei t =	0,13°	7,90°	18,15°	29,8°	45,6°	59,6°
p =	62	95	152,5	259	487	768 mm

nach Ramsay und Young (Soc. 49. 453) für festes Br

t =	— 9,68	— 8,65	— 7,25°
p =	35,55	40,05	45,55 mm

für flüss. Br

t =	— 9,88	— 6,90	— 5,04	— 2,63	— 0,31	+ 10,4	28,55	47,65
p =	38,55	46,35	50,9	57,9	65,25	111,8	251,0	518,2
t =	34,4	32,44	41,85	45,5	48,7	50,2	54,1	56,0
p =	315	357,0	418,6	478,2	540,5	567,3	636,1	689 mm

Spez. Wärme zwischen 11 und 45° = 0,1071 (Andrews), scheint bei niedriger T. etwas geringer als bei höherer zu sein. Gefunden zwischen — 6,23 und — 10,91 = 0,10513, zwischen + 10,7 und 58,4 = 0,11294. Spez. Wärme des festen Br bis — 77,75° = 0,08432. — Schmelzwärme = 16,185 cal. (Regnault, A. ch. [3] 26. 268, auch P. A. 78. 124). Die Atomwärme berechnen Pebal und Jahn (P. A. [2] 27. 584) aus der Spez. Wärme des $SbBr_3$ zu 6,52, 5,40, 5,64 für t = 33 bis 0, 0 bis — 21 und — 21 bis — 80°. Spez. Wärme einer Lsg. von 1 At. Br in 1 Mol. CS_2 = 0,174, Marignac (Arch. phys. nat. 39. 217). Spez. Wärme des Bromdampfes (gegen H_2O) bei konst. Druck 0,05504, bei konst. Vol. 0,04257 (Strecker, P. A. [2] 13. 20).

Sied. des reinen Br: 63° bei 759,7 mm Druck (Stas); 63,05 bei 760 mm (van der Plaats, R. 5. 34); 63,07 (Jahn, B. 15. 1239); 62° (Mitscherlich, A. 12. 160); 59,5 bis 59,75° bei 751 mm (Bolas und Groves, Soc. 2. 9, 773); 59,27° (Thorpe, Soc. 37. 141, 227); 58,6 bei 760 mm (Landolt, A. 116. 177); 58,4 bei 749 mm (Nadejdin, P. A. [2] B. 9. 721); 58° bei 760 mm (Andrew, A. 68. 179). — Ramsay und Young (Soc. 49. 453) fanden für über H_2SO_4 getrocknetes Br 57,65° bei 749,8 mm und für über P_2O_5 getrocknetes 58,85° bei 755,8 mm.

Die kritische T. berechnet Nadejdin (P. A. [2] B. 9. 721) zu 302,2°, das krit. Vol. zu 2,70. Die D. des Br entspricht bei 228° der für Br_2 berechneten (5,5247), bei niedrigerer T. ist die D. annähernd = 5,8691 — 0,00153 t (Jahn, B. 15. 1238). — Nach Permann (Proc. 48. 45) entspricht D. bei 14° bis 279,5° sehr annähernd der normalen. — Br-Dampf mit 10 Vol. Luft verd. enthält bei gewöhnlicher T. nur Mol. Br_2 (Langer und V. Meyer, B. 15. 2773). — Bei höchster T. des Perrot'schen Ofens ist D. 0,8 der normalen (Crafts, C. r. 90. 183, vergl. auch Meyer und Züblin B. 13. 405). — Unter einem Druck von 200 bis 300 mm dissociirt Br nach Thomson (Ch. N. 55. 252), theilweise schon bei 100°. Durch Einwirkung wärmeloser Lichtstrahlen

auf Bromdampf tritt Erhöhung des Druckes, mithin wohl ein theilweiser Zerfall von Br_2 in 2Br ein (Budde, P. A. **144**. 213; vergl. auch Budde bei Cl). — Ebenso dissociirt Bromdampf theilweise durch den Funkenstrom eines Induktionsapparates Thomsen (l. c.).

Erh. man Br in einer theilweise gefüllten geschlossenen Röhre, so wird es zunächst undurchsichtiger, über dem kritischen Punkte ist der gesammte Rohrinhalt dunkelroth und opak (Andrews, Ch. N. **24**. 75).

Flüss. Br lässt Licht von λ 3650 bis 3400 unabsorbirt, Bromdampf solches von 3350 bis 2500; eine ganz dünne Schicht absorbirt nur Licht bis 3820 (Liveing und Dewar, Ch. N. **47**. 121). In Lsg. lässt es kein charakteristisches Absorptionsspectrum erkennen (Gernez, C. r. **74**. 465). — Bromdampf ist gelbroth, sein Absorptionsspectrum zeigt einseitige Auslöschung des Violett und zahllose feine Linien in Gelb und Orange (Hasselberg, Ac. Petersb. **1878**. 26, 4). — Die Intensität der Linien ändert sich mit steigender T. in verschiedener Weise (Moser, P. A. **160**. 177). Das Emissionsspectrum elektrischer Funken im Bromdampfe ist vom Absorptionsspectrum des Bromdampfes verschieden. Die ersten Streifen zeigen sich bei λ 6999, die meisten zwischen Br α mit λ 6356 und Br ρ mit λ 3980; viele Streifen sind in noch feinere auflösbar so Br ζ in 7. Keine der Linien des Emissionsspectrums des Bromdampfes coincidirt mit einer Linie des Chlorspectrums (Salet A. ch. [4] **28**. 26, vergl. Plücker und Hittorf Proc. **13**. 153).

Das Spectrum wird bei steigendem Drucke verwaschener und zeigt einen kontinuirlich leuchtenden Hintergrund (Ciamician, A. W. II. **77**. 839). In einem stark magnetischen Felde wird das Spectrum einer Br enthaltenden Geissler'schen Röhre glänzender und linienreicher (Chautard, C. r. **79**. 1123).

Glühender Bromdampf strahlt ähnlich festen Körpern kontinuirliches Licht aus (Salet, l. c.).

Spez. Brechungsvermögen $\frac{n-1}{s} = 0,1918$, Refraktionsäquivalent $= 15,34$ (Hagen, P. A. **131**. 117); 15,5, Dispersionsäquivalent 1,3 (Gladstone, J. **1867**. 99). — Refraktionskoeffizient nach Mascart (C. r. **86**. 321), das ist der tausendfache Ueberschuss des Brechungskoeffizienten über 1 von Bromdampf, im Vergleich zu Luft = 3,85, bei t = 12 und geringem Drucke. — Br ist elektrooptisch stark positiv gegen polarisirtes Licht (Kerr, Phil. Mag. [5] **13**. 153, 248).

Elektromotorische Kraft zwischen Br und Mg, Al, Zn, Pb, Ag, Cu, Pt = 2,36, 1,60, 1,52, 1,29, 0,91, 0,51, 0,04 Daniell (Exner, A. W. II. **84**. 511; vergl. auch Braun, P. A. [2] **17**. 593). Br leitet für sich den galvanischen Strom nicht (Balard), erleichtert jedoch die Elektrolyse des H_2O (Delarive). Als Ion kommt dem Br die Beweglichkeit 0,19 zu, wenn die des H = 1 gesetzt wird (Kohlrausch, Göttinger Nachr. **1876**. 213). Leitungswiderstand des Br bezogen auf Hg $= 794 \times 10^{-16}$ bei $-5,5^0$, 1208×10^{-16} bei $17,2^0$, 2503×10^{-16} bei $38,5^0$ und daraus für 0^0 berechnet: 863×10^{-16} (Exner, l. c.) über Leitungsvermögen von Br, Bromwasser und Br in Ae., vergl. noch De la Rive, A. ch. **35**. 160; Jolly, A. **20**. 124. Bromdampf in atmosphärischer Luft verhält sich diamagnetisch (Faraday, Phil. Mag. [3] **31**. 401; P. A. **73**. 276; vergl. Plücker, P. A. **73**. 571, 579).

Atomgewicht. Die älteren Bestimmungen von Balard (A. ch. **32**. 337), Löwig (Das Brom u. seine chem. Verhältnisse, Heidelberg 1829), Liebig (Schw. **48**. 108), Berzelius (P. A. **14**. 564), welche in derselben Reihenfolge 74,61 bis 75,43, 75,76, 75,29, 78,4 ergaben, sind nur von historischem Interesse. Genauere Bestimmungen liegen vor von Marignac (Bibl. univ. **46**. 358), Dumas (A. ch. **3**. 55, A. **113**. 28) und Stas (Nouv. Rech., Stas-Aronstein, Untersuch.). Marignac fand durch Glühen von $KBrO_3$ Br : O = 4,998 : 1, Br : H = 79,775 : 1. Marignac's Werth ist zu hoch, infolge der Bildung geringer Mengen von K_2O, dessen Gegenwart im Glührückstande durch die alkalische Reaktion desselben nachgewiesen werden konnte. Durch Fällung von in HNO_3 gelöstem Ag mit aus den Bromaten dargestelltem KBr oder $BaBr_2$ fand Marignac als Mittel von 3 sehr nahe übereinstimmenden Versuchen Br : H = 79,751 : 1 und in einer anderen Versuchsreihe Br: H = 79,764 : 1. Dumas ermittelte durch Ueberführung von AgBr in AgCl mittelst Cl als Durchschnitt von 3 theils mit geschmolzenem, theils mit nicht geschmolzenem AgBr ausgeführten Versuchen Br = 79,745, Stas durch Reduktion von $AgBrO_3$ zu AgBr mittelst SO_2 79,743, durch Wägung von Ag und des daraus gebildeten AgBr 79,758, durch vollständige Synthese des AgBr aus den Elementen 79,755 und 79,764, durch Bestimmung des Verhältnisses von KBr zu Ag als wahrscheinlichstes AG. des Br aus einer Reihe von Versuchen 79,7514, sämmtliche Werthe auf H = 1 bezogen. Meyer und Seubert (Die Atomgewichte der Elemente, Leipzig 1883) entscheiden sich für die Zahl 79,76 für H = 1, van der Plaats berechnet (A. ch. [6] **7**. 499) aus den Versuchen von Stas 79,955 ± 0,01 für O = 16 und Clarke (Phil. Mag. [5] **12**. 101) 79,951, für H = 1 79,768.

Das MG. des in H_2O oder Eisessig gelösten Br fanden Paternò und Nasini (R. Acad. Linc. [4] **4**. 1, 782), nach Raoult'scher Methode entsprechend Br_2.

Br ist in H_2O lösl. Die Lsg., Bromwasser, ist gelb bis gelborange, zeigt den Geruch des Br und schmeckt herbe. Nach Dancer enthält die ges. Lsg.

bei	5	10	15	20	25	30°
	3,600	3,327	3,226	3,208	3,67	3,126 % Br.

Nach Löwig löst sich 1 Thl. Br bei 15° in 33,33 Thle. H_2O.

Das SG. von Bromwasser ist nach Slessor (Ed. Phil. J. **7**. 287, auch J. **1858**. 100)

bei ‰ Br	SG.
10,72	1,00901
11,68	1,00931
12,05	1,00995
12,31	1,01223
18,74 — 19,06	1,01491
19,52 — 20,09	1,01585
20,89 — 21,55	1,01807
31,02 — 31,69	1,02367

SG. des ges. Br-Wassers = 1,02367 (Slessor).

Wärmetönung beim Lösen von 1 Mol. Br in 600 Mol. H_2O = 1080 cal. (Thomson, B. **1873**. 710).

Bei der Elektrolyse zeigt Bromwasser anfangs geringes Leitungsvermögen und entwickelt H und O im Verhältnisse 1 : 2; bei längerer

Dauer des Versuchs nimmt das Leitungsvermögen allmählich zu und das Verhältniss von H und O verschiebt sich zu Gunsten des ersteren. Von dem Momente an, wo die Bromfarbe zu verblassen beginnt, sinkt das Leitungsvermögen wieder, während H noch immer zunimmt. Schliesslich H : O = 2 : 1. Im ersten Stadium entsteht HBr, im späteren Verlaufe $HBrO_3$ (Riche, C. r. **46**, 348).

Kühlt man ein Gemenge von Br und H_2O auf 0° ab oder leitet man bei + 4° Bromdampf durch eine mit H_2O befeuchtete Glasröhre, so erhält man hyacinthrothe Oktaeder oder eine blätterige Krystallmasse von Bromhydrat, $Br.10H_2O$ (Löwig).

Nach Bakhuis Roozeboom (R. 3. 29, 59, 73, 84 und **4**. 65) verhält sich Bromhydrat in Bezug auf seine Dissociationsverhältnisse ähnlich dem Chlorhydrat $Cl_2.8H_2O$. Die Dissociationsspannung ist bei

0,4°	2°	5°	5,5°	6,2°
50,5	47	81	85	93 mm.

Kritische T. der Zersetzung in offenen oder geschlossenen Gefässen = 6,2°. Produkte der Dissociation bei

— 10° und — 0,3°	bei 25 — 43 mm Druck:	Bromdampf und Eis
— 0,3° und + 6,2°	„ 43 — 93 mm	Bromdampf und Wasser
+ 6,2°	„ 93 mm	flüss. Br und Wasser.

Das SG. des Hydrates = 1,49, das der neben dem Hydrat bestehenden Lsg. bei 0° = 1,018. Tension der neben dem Hydrat bestehenden Lsg.

bei	0°	3°	6°
welche an Br enthält	2,32	2,97	3,50 %
ist gleich	50	63,5	90,6 mm.

Tension von mit H_2O gesättigtem Br

bei	2	6,95	12,5	15,9°
	76	96	124	146 mm.

Tension einer gesättigten Lsg. von Br in H_2O

bei	0°	3°	10°
ist gleich	68	80	111 mm
enthaltend	4,05	3,80	3,30 % Br.

Der Gefrierpunkt einer gesättigten Bromlsg. ist gleich — 0,37°, sie enthält 3,02 % Br. Ueber Bromhydrat vergl. auch Alexejeff (B. **1876**. 1025).

Br löst sich in konz. HCl reichlicher und unter grösserer Wärmeentwickelung als in reinem H_2O. Wahrscheinlich entsteht hierbei ein leicht dissociirbares Superbromid $HCl.Br_2$. In 100 ccm HCl vom SG. 1,153 bei 12° lösen sich 36,4 g Br zu einer Flüss., aus der ein trockener Luftstrom alles Br bis auf einen kleinen, in HBr umgewandelten Theil entführt. Wärmeentwickelung bei der Lsg. für 1 Br = 0,95 Cal. Auch Lsgn. von $SrCl_2$ und $BaCl_2$ lösen mehr Br als reines H_2O und verlieren durch einen Luftstrom nicht alles Br (Berthelot, C. r. **100**. 761). Wärmeentwickelung aus konz. HBr und Br_2 (Gas) = 9,2 bis 10 Cal. je nach Verdünnung; aus H und Br_3 zu gelöstem HBr_3 = 43,5 Cal.

Br ist lösl. in flüssiger SO_2 (Sestini, Z. **1868**. 718), es löst, wenn unter 0° abgekühlt, sehr reichlich NO (Landolt, A. **116**. 177). Variirt die Zusammensetzung dieser Lsg. zwischen NOBr und $NOBr_2$, so variirt die Tension derselben kontinuirlich (B. Roozeboom,

R. 4. 382). — Holzkohle erwärmt sich mit 6 bis 7 Thln. Br um mehr als 30° (Melsens, C. r. **77.** 781).

In CS_2 löst sich Br mit charakteristischer gelbbrauner Farbe und in jedem Verhältnisse. Schüttelt man Br mit H_2O und CS_2, so nimmt letzterer die Hauptmenge des Br auf. Der Theilungskoeffizient, d. h. das Verhältniss der Bromgehalte nach dem Schütteln ist abhängig von der vorhandenen Menge Br, aber nicht von der relativen Menge der Lsgs.-Mittel. Ist der Gehalt der wässerigen Lsg. an Br nach dem Schütteln in 10 ccm gleich 0,176, 0,030, 0,020, 0,0011, so enthalten 10 ccm der CS_2-Lsg. die 58-, 82-, 78- oder 80fache Menge Br (Berthelot und Jungfleisch, C. r. **69.** 338). — In Alk. und Ae. ist Br llösl., doch zersetzen sich die Lsgn. rasch.

Chemisches Verhalten. Br verbindet sich direkt nicht mit O oder C, dagegen leicht mit H, Cl, J, S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, B, Si und den Metallen, manchmal unter Feuererscheinung. Völlig trockenes Br wirkt bei gewöhnlicher T. auf K heftig ein, dagegen gar nicht (auch bei 6jährigem Stehen) auf Na, auch bei 300° erfolgt keine Vereinigung (Merz und Holzmann, B. **22.** 867). — Br und H_2O wirken nur im Lichte auf einander ein: es entstehen HBr und O. Die Zersetzung erfolgt langsamer als die von Chlorwasser (Eder, M. **6.** 495); bei 550° erfolgt keine Einwirkung (Berthelot, C. r. **87.** 667; vergl. hierüber noch Bourson, C. r. **13.** 1154 und Balard l. c.). — Einwirkung von Br auf H_2O bei Gegenwart von Metallsalzen Cross und Higgins (Soc. **35.** 249). Br und H_2O_2 wirken stark oxydirend auf oxydable Körper. Br und H_2O_2 gibt O und BrH (Schönbein, A. **108.** 169). Br und NH_3 bilden NH_4Br und N nur bei gewöhnlicher, nicht bei niedriger T. (Schönbein). In Alkalien ist Br llösl. unter Bildung von Bromid und Hypobromit oder Bromat. Aus einer Lsg. von $AgNO_3$ fällt Br nur die Hälfte des Metalls und bildet hierbei eine farblose, stark bleichende Flüss. (Spiller, J. **1859.** 97). Leitet man durch ein mit Kohle gefülltes Porzellanrohr bei heller Gelbglut Bromdampf, so entsteht CO (unter Mitwirkung des Porzellans, Züblin, A. **209.** 277). Mit Stärke entsteht eine intensiv gelb gefärbte Verbindung. Lackmus wird gebleicht, die Farbe ist aber durch NH_3 wieder herstellbar (Reinsch, J. **1859.** 97). Eingeathmet ruft Br je nach der Verdünnung des Dampfes entweder keine Beschwerden hervor, oder neben Affektion der Schleimhäute und Athmungsorgane Speichelfluss, Schwindel und Kopfschmerz, wogegen NH_3 oder Alk., jedoch nicht H_2S hilft. Auf die Haut gebracht, erzeugt es je nach der Verdünnung und Menge des Br entweder vorübergehende Gelbfärbung, dauernde Färbung, heftiges Jucken, schliesslich Abstossung der Haut oder, bei intensiverer Einwirkung, bösartige Aetzwunden. Es wirkt antiseptisch (Miquel, Monit. scient. [3] **14.** 170, 884; Fischer und Proskauer, Ch. C. **1884.** 222 und Frank, Ung. naturw. Ber. **1.** 314).

Erkennung. Freies Br ist leicht durch seine Farbe, seinen Geruch, die Gelbfärbung feuchter Stärke, die bei kleinen Mengen Br (als Dampf) erst nach einiger Zeit auftritt, an der Entwickelung von N aus NH_3 und an der Bleichung von Lackmus und anderen Pflanzenfarben zu erkennen. Sehr kleine Mengen — bis 0,000033 Thle. —

erkennt man noch, wenn man die betreffende Flüss. mit CS_2 schüttelt, der sich gelb färbt, auf Zusatz von überschüssiger Kalilauge oder SO_2 jedoch wieder entfärbt wird. An H oder Metalle gebundenes Br ist kenntlich an den Eigenschaften des daraus durch Zusatz von nicht überschüssigem Chlorwasser zu den Lsgn. oder durch Dest. des trockenen Bromids mit $K_2Cr_2O_7$ und konz. H_2SO_4 in Freiheit gesetzten Br, an dem gelblichweissen, käsigen, am Lichte sich schwärzenden, in NH_3 wlösl. Niederschlage von AgBr, der auf Zusatz von $AgNO_3$ zur Bromidlsg. entsteht, an der Fällung von rothbraunem $PdBr_2$ auf Zusatz von $Pd(NO_3)_2$ (nicht von $PdCl_2$), an der gelben bis orangerothen Färbung auf Zusatz von wenig $AuCl_3$ und an der, namentlich an den Rändern deutlich hervortretenden blaugrünen Färbung, die der inneren Löthrohrflamme ertheilt wird, wenn man Bromide auf einer mit CuO gesättigten Phosphorsalzperle glüht. Unlösl. Bromide müssen mit Alkalikarbonat aufgeschlossen werden, um ein der Prüfung zugängliches lösl. Alkalibromid zu liefern. Br in den Bromsauerstoffsäuren und deren Salzen wird nach Reduktion derselben durch Glühen, durch SO_2 oder nascirenden H in derselben Weise erkannt wie in den Bromiden.

Anwendung. Man benutzt Br in der analytischen und synthetischen Chemie, in der Farbenindustrie, Photographie, zu medizinischem Gebrauche (besonders KBr, NaBr); als Antiseptikum (vergl. u. a. Miquel, l. c.). Zu letzterem Zwecke findet sich im Handel eine besonders präparirte, mit Br getränkte Kieselguhrmasse: „Bromum solidificatum (D. **247**. 514, 249, 167). Anwendung als depolarisirendes Mittel bei galvanischen Elementen (Kroosen, P. A. [2] **23**. 348; Kugel, D. R. P. 45468).

Vorschläge zur Anwendung in der Technik, zum Extrahiren von Au, zum Färben und Aetzen von Fe, Stahl, Cu etc. siehe Wagner, D. **218**. 251, 329.

Brom und Wasserstoff.

Bromwasserstoff.

Wasserstoffbromid, Hydrobrom, Hydrobromsäure.

HBr, MG. 80,76, 100 Thle. enthalten 98,76 Br, 1,24 H.

Geschichtliches. HBr wurde von Balard (A. ch. **32**. 347) entdeckt.

Bildung. Br und H vereinigen sich in der Kälte nicht, auch nicht im Lichte, wohl aber beim Erhitzen, beim Durchschlagen des elektrischen Funkens (Balard, A. ch. **32**. 347), jedoch nur in der Sphäre der hohen T., nicht durch die ganze Masse, beim Ueberleiten über mässig erwärmten Pt-Schwamm (Corenwinder, A. ch. **34**. 77). Brombeladener H verbrennt an der Luft unter Bildung von Nebeln

von HBr (Merz und Weith, B. **1873**. 1518). H brennt im Bromdampf, aber mit wenig lebhafter Flamme (Merz und Holzmann, B. **22**. 867). H_2O wird durch Br im Sonnenlicht unter Bildung von O und HBr zersetzt (Löwig), ebenso bei Gegenwart oxydabler Körper wie P, S, Se, As und deren niedrigerer O-Verbindungen (auch rother HNO_3, Connell, N. Ed. Phil. J. **13**. 283). Viele H-Verbindungen, wie H_2S, HJ, NH_3 und zahlreiche organische Verbindungen geben ihren H leicht an Br ab.

Darstellung. 1. Man leitet H durch kochendes Br, dann durch eine kurze, mit Bimssteinstücken gefüllte, schwach glühende Glasröhre in eine Woulf'sche Flasche, in welcher man noch reinen H zumischt, und dann durch eine zweite glühende Röhre (Merz und Holzmann, l. c.). Man leitet Bromdampf und H durch eine kurze glühende Platinröhre, dann durch eine gekühlte, ganz wenig H_2O enthaltende Vorlage und zur Zurückhaltung von unverändertem Br durch eine Röhre mit Sb (Harting, B. **14**. 2085, auch Zeichnung des Apparats). — Man zersetzt Bromphosphor mit wenig H_2O oder lässt direkt P, Br und wenig H_2O auf einander einwirken Balard (l. c.). Diese Reaktionen sind äusserst heftig. Zwecks ruhiger Entwickelung kann man in eine Biegung einer W-förmig gebogenen Röhre etwas P mit feuchten Glasstückchen und in die andere Biegung etwas Br bringen und letzteres allmählich verdampfen. Besser ist die Anwendung von amorphem P. Man übergiesst 1 amorphen P. mit 2 H_2O und lässt allmählich 10 Br eintropfen. Die anfangs auch dabei heftige Reaktion wird später gemässigter. Mitübergehender Br kann durch eine mit feuchten Glasstücken und am. P. beschickte Röhre zurückgehalten werden (Topsoë, B. 3. 400). Linnemann (A. **161**. 198) überdeckt ein befeuchtetes Gemenge von am. P. und Sand mit trockenem Sand und lässt ziemlich rasch Br zufliessen. Es erfolgt eine gefahrlose Feuerscheinung. Nach Millon (A. **44**. 238) bringt man, um ruhigere Gasentwickelung zu erzielen, in einen Kolben 15 g KBr wenig H_2O, 25 g Br und 2 g P in kleinen Stückchen. Nach Hautefeuille (C. r. **64**. 705) erhält man einen leicht regulirbaren (aber immer Br haltenden) Strom von HBr durch Einleiten von HJ in Br. Aus Br und P bereiteter HBr enthält nach Richardson (C. r. **88**. 135), wenn im Lichte operirt wurde, selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff.

2. Man erh. Br mit feuchtem $Na_2S_2O_3$ (Gladstone, J. pr. **49**. 44); mit 2 Thle. kryst. Na_2SO_3 und 0,33 H_2O, Mène (C. r. **28**. 478; A. **72**. 225).

3. Man mischt 4 Thle. unterphosphorigsaures Calcium, 1 Thl. H_2O und 5 Thle. Br (Mène l. c.).

4. Man leitet Br in auf 185° erh. Paraffin; es entstehen Bromsubstitutionsprodukte und HBr. Erstere zersetzen sich später selbst weiter, so dass man auch nach Unterbrechung des Einleitens von Br noch einen regelmässigen Strom von HBr erhält. Mitübergehendes Br wird durch am. P entfernt (Champion und Pellat, C. r. **70**. 620). Man erw. Copaïvabalsam am Rückflusskühler und lässt Br eintropfen (Bruylants, B. **1879**. 2059). Man lässt Br in Benzol oder Tolnol eintropfen und entfernt mitgerissene Kohlenwasserstoffdämpfe durch ein mit Paraffin beschicktes Rohr (Willgerodt, Ch. C. **1889**. II, 618).

5. Man leitet H_2S durch eine hohe Schicht Br und das entwickelte Gas durch in HBr oder KBr suspendirten am. P (Recovra, C. r. **110**. 784) oder man leitet H_2S durch eine Lsg. von Br in konz. HBr (Naumann, B. **1876**. 1574).

6. Zersetzt man KBr durch konz. H_2SO_4 so erhält man stark bromhaltigen HBr, da $2HBr + H_2SO_4 = Br_2 + 2H_2O + SO_2$ (Balard). Reinen HBr erhält man durch Anwendung von H_3PO_4 (Berzelius, vergl. Graham-Otto).

Zur Darstellung von *wässeriger HBr* leitet man 1. das nach irgend einer der obigen Methoden erhaltene Gas in H_2O. Die aus PBr_3 und H_2O erhaltene Säure enthält nach Kekulé (A. **130**. 14) immer viel PBr_3 und die Lsg. muss durch Destillation gereinigt werden.

2. Man trägt in H_2O unter Kühlung abwechselnd Br und kleine Stückchen P ein, bis die gewünschte Konz. erreicht ist, und dest., oder man überschichtet nach Markoë (Ch. C. **1876**. 127) in einem grossen steinernen Gefäss P mit Eis, giesst durch eine mit Eis gefüllte Trichterröhre gut gekühltes Br zu und dest., nachdem man die Flüss. vom nicht angegriffenen P abgegossen hat. Arbeitet man nach Topsoë's Methode, so erhält man eine möglichst konz. Säure, wenn man Entwickelungs- und Absorptionsgefäss zusammen mit 15 H_2O für je 1 am. P und 10 Br beschickt.

3. Sommer (Soc. **4**. 576) oxydirt durch freiwillige Oxydation von P erhaltene H_3PO_3 mit Br und dest.

4. Man leitet H_2S in Br haltendes H_2O, fügt successive noch Br hinzu und entfernt schliesslich den entstandenen S durch Filtr. und Dest. (Balard). Darstellung aus S, H_2O und Br siehe Harnes (N. B. Arch. **86**. 148, J. **1856**. 300); Rother, Fr. **1883**. 554.

5. Man zerlegt AgBr unter H_2O durch H_2S, nimmt den Ueberschuss des letzteren durch AgBr fort und dest. (Stas).

6. Man zerlegt $BaBr_2$ mit der äquivalenten Menge H_2SO_4 (Glover, Phil. Mag. **19**. 92; Göbel, Pharm. J. [3] **11**. 229). Andrews (Pharm. Z. für Russl. **26**. 673) stellt das $BaBr_2$ hiezu dar, indem er 100 $BaCO_3$ mit 95 NH_4Br als feines Pulver mit wenig H_2O bis zur Verflüchtigung des Ammoniumkarbonats erw., in H_2O löst und filtr.

7. Für pharmaceutische Zwecke dienende HBr erhalten de Witt und C. Wade (Pharm. J. [3] 8. 1003) durch Zerlegung von KBr mit Weinsäure.

8. Man dest. KBr mit 0,75 H_2SO_4 und 12 H_2O und beseitigt aus dem Destillat das Br durch Aussetzen an die Luft (Löwig) oder man verhindert die Bildung des Br durch Beigabe von am. P (2 P für 60 KBr, 50 H_2SO_4 und 25 H_2O). Doch enthält die Säure dann SO_2, das man durch etwas Br und Dest. mit wenig $BaCO_3$ beseitigt. Man mischt KBr und H_2SO_4 und entfernt vor der Dest. K_2SO_4 durch Auskryst. (Squibb, Pharm. J. **38**. 727) oder fällt es durch Alk. Besser aber dest. man 100 KBr mit 280 H_3PO_4 vom SG. 1,304; (vergl. Grüning, russ. Z. f. Pharm. **22**. 313). Dest. man 100 $CaBr_2$ mit 100 H_2SO_4 und 50 H_2O, so soll keine H_2SO_4 zersetzt werden (Bertrand, C. r. **92**. 96). Nach Sommer (J. chem. ind. Soc. **3**. 20; J. **1884**. 1720) dest. man 225 $ZnBr_2$ (aus Zn, Br, H_2O, Eindampfen und Schmelzen) mit 180 H_2O und 196 H_2SO_4 und rektifizirt über $BaBr_2$.

Physikalische Eigenschaften. HBr ist ein farbloses Gas, vom SG. 2,79703, Volumgewicht 40,375. 1 l des Gases wiegt bei 0° und 760 mm Druck 3,6167 g. An der Luft bildet es durch Kondensation mit dem Wasserdampf dicke Nebel. Es riecht und schmeckt stark sauer. In einer Kältemischung von Ae. und fester CO_2 im Vakuum (— 73°) verflüssigt es sich zunächst zu einer farblosen Flüss., die zu einer durchsichtigen Masse erstarrt (Faraday, A. 56. 154). Man erhält auch flüssigen HBr durch Erhitzen von mit HBr gesättigter Holzkohle im Faraday'schen Rohre (Melsens, C. r. 77. 781). SG. des flüssigen HBr 1,63 bei 10°. Brechungsindex für D = 1,325 bei 10° (Bleckrode, R. 4. 79). Flüssiger HBr leitet den Strom nur äusserst wenig (Bleckrode, P. A. [2] 23. 101); gar nicht (Hittdorf, P. A. [2] 4. 374).

Von H_2O wird HBr mit grosser Begierde aufgenommen. Eis absorbirt es unter Schmelzung. Nach Bakhuis-Roozeboom (R. 4. 102) löst 1 Thl. H_2O bei t° und 760 mm Druck:

t	HBr	t	HBr
— 25	2,550	0°	2,212
— 20	2,473	+ 10	2,103
— 15	2,390	+ 25	1,930
— 10	2,335	+ 50	1,715
— 5	2,280	+ 75	1,505
		+ 100	1,300

Aus diesen Daten berechnet sich der Gehalt einer bei — 3° und 760 mm gesättigten Lsg. zu 2,244 Thle. HBr auf 1 Thl. H_2O und dies Verhältniss entspricht genau der Zusammensetzung des Hydrats $HBr.2H_2O$ (siehe weiter unten).

Für folgende Lsgn., von denen I bei + 13°, II bei + 8°, III bei — 5° ges. war, fand Roozeboom nachstehende Tensionen:

T	I		II		III	
	Tension in cm	Thl. HBr in 1 Thl. H_2O	Tension in cm	Thl. HBr in 1 Thl. H_2O	Tension in cm	Thl. HBr in 1 Thl. H_2O
— 25°	10	2,056	14	2,120	30	2,268
— 20°	13	2,056	18	2,120	37,5	2,267
— 15°	17,5	2,056	25	2,119	47	2,266
— 11,3°	21,6	2,055	31	2,118	57	2,265
— 5°	29,8	2,055	43	2,117	73	2,264
0°	38	2,054	54	2,116	—	—

Nach Berthelot (C. r. 76. 679) löst 1 Vol. H_2O bei 10° ca. 600 Vol. HBr.

SG. (bezogen auf H_2O gleicher T.) und Gehalt wässeriger Säure an HBr nach Topsoë (B. 3. 404):

t	SG.	% HBr	t	SG.	% HBr
14	1,055	7,67	13	1,335	36,07
14	1,075	10,19	13	1,349	37,86
14	1,089	11,94	13	1,368	39,13
14	1,097	12,96	13	1,419	43,12
14	1,118	15,37	13	1,431	43,99
14	1,131	16,92	13	1,438	44,62
14	1,164	20,65	14	1,451	45,45
13	1,200	24,35	13	1,460	46,09
13	1,232	27,62	14	1,485	47,87
13	1,253	29,68	14	1,490	48,17
13	1,302	33,84			

SG. nach Wright (Ch. N. 23. 242):

SG.	% HBr	SG.	% HBr
1,080	10,4	1,385	40,8
1,190	23,5	1,475	48,5
1,248	30,0	1,515	49,8

Die durch Sättigen von H_2O bei 0^0 erhaltene Säure vom SG. 1,78 entspricht der Formel $HBr.H_2O$ (82,02 % HBr) und enthält 1,46 g HBr in 1 ccm. Durch Erh. wird die Säure verdünnter, bis sie endlich bei 126^0 unverändert dest. Sie hat dann ein SG. 1,48 und entspricht annähernd $HBr.5H_2O$ (47,37 % HBr); (Champion und Pellat, C. r. **70**. 620). Umgekehrt wird verd. Säure beim Erh. konzentrirter, bis Sied. 126^0 erreicht ist (Bineau, A. ch. [3] 7, 257). Als Sied. der unverändert dest. Säure fand Topsoë (B. **1870**. 400) 125^0 bis $125{,}5^0$ bei 758 mm und 124^0 bei 747 mm bei einem Gehalt von 48,17 % HBr. Roscoe (A. **116**. 214) konstatirte, dass die Zusammensetzung derselben abhängig ist vom Drucke während der Dest. So siedet eine Säure von 47,38 bis 47,86 % HBr nur konstant unter einem Drucke von 752 bis 762 mm, eine Säure mit 46,3 % unter einem Drucke von 1952 mm. Auch die D. der Säure von Sied. 126^0 entspricht vollkommen der für ein Gemenge von HBr und H_2O berechneten (Calm, B. **1879**. 613). Ebenso verbietet die Gleichheit der Lsg.-Wärmen von trockenem und feuchtem HBr in H_2O die Annahme der Existenz eines Hydrates im Gaszustande (Berthelot, C. r. **76**. 679). Leitet man durch wässerige Säure einen trockenen Luftstrom, so erhält man ebenfalls eine Säure von konstanter, nur von der T. während des Einleitens abhängiger Zusammensetzung. Bei 16^0 hinterbleibt eine Säure mit 51,65 % HBr, bei 100^0 eine Säure mit 49,35 % HBr (Roscoe, l. c.). Ueber das spez. Leitungsvermögen wässeriger HBr für Elektrizität (k_{18}) bei 18^0, bezogen auf das Leitungsvermögen des Hg bei 0^0 und über die Zunahme desselben für 1^0,

ausgedrückt in Theilen des Leitungsvermögens bei 18°, $\frac{\Delta k}{k}$, liegen von Kohlrausch (Münch. Ak. Ber. **1875**. 3. math. phys. Kl. 287) folgende Angaben vor:

SG_{15}	HBr %	$10^8\ k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k}$
1,0322	5	1789	0,153
1,0669	10	3327	0,153
1,1042	15	4630	0,151

Die folgende Tabelle enthält das molekulare Leitungsvermögen (m) von HBr verschiedener Konz., bestimmt von Ostwald (J. pr. [2] **31**. 433). Unter v ist jenes Vol. in Litern gemeint, welches 1 MG. der Säure, ausgedrückt in Grammen, enthält (m = v.k, k = spez. Leitvermögen)

v	2	4	8	16	32	64
m	80,4	83,4	85,1	86,6	87,9	88,9
v	128	256	512	1024	2048	4096
m	89,4	89,6	89,7	89,5	88,9	87,6

Aus thermischen Erscheinungen (Verdünnungswärme und Tension) schliesst Berthelot (C. r. **76**. 741) auf die Existenz eines *Hydrates* $HBr + 4H_2O$ im flüss. Zustande.

Ein *festes Hydrat* $HBr.2H_2O$ entsteht nach Berthelot (A. ch. [5] **14**. 369) beim Einleiten von HBr in durch Kältemischung gekühlte, vorher bei 0° ges. Säure. S. = —11°. Nach Bakhuis-Roozeboom (R. **4**. 108) genügt zu dessen Bildung Abkühlung der bei 0° ges. Säure auf unter —11° und Anregung der Kryst. Der kritische Punkt der Zersetzung liegt bei —11,3° (bei 525 mm Druck). Bei Erhöhung des Druckes bis zu 2,5 Atm. erniedrigt sich derselbe bis —15,5°, um bei noch höherem Drucke wieder zu steigen (bei 250 Atm. = +0,3°). SG. bei —15° = 2,11.

Die nachstehende Tabelle gibt ein Bild der Dissociation von $HBr.2H_2O$ nach Roozeboom's (R. **4**. 108, 331) Beobachtungen, P = Spannung, T = Temperatur der Dissociation.

P	T	P	T	P	T	P	T
0,1 cm	—24	30 cm	—12,45	**2½ Atm.**	**—15,5**	25 Atm.	—2,9
1 „	—21,8	36 „	—12,05	2¾ „	—14,8	50 „	—2,4
2 „	—20,0	44 „	—11,6	3 „	—14,0	75 „	—2,0
4 „	—18,2	**52,5** „	**—11,3**	4 „	—11,0	100 „	—1,6
6 „	—16,8	1 Atm.	—11,5	5 „	—8,7	150 „	—0,9
8 „	—15,8	1¼ „	—12,0	6 „	—7,2	200 „	—0,3
10 „	—15,1	1½ „	—12,6	7 „	—5,8	250 „	+0,3
12 „	—14,6	1¾ „	—13,3	8 „	—4,7		
18 „	—13,6	2 „	—14,0	9 „	—4,0		
24 „	—13,0	2¼ „	—14,8	10 „	—3,4		
				10½ „	**—3,3**		

Die Beobachtungen Roozeboom's stehen nicht im Einklange mit einer Regel, die v. d. Waals für die Dissociation von Hydraten eines Gases abgeleitet hat, insofern es innerhalb einer Lsg. bestehen kann, die mehr Gas enthält als es selbst. Diese und andere Unregelmässigkeiten erklären sich durch Roozeboom's spätere Entdeckung (R. 5. 363) eines *zweiten festen Hydrats* $HBr.H_2O$, welches aus dem Dihydrat durch Einwirkung von HBr unter starkem Drucke und bei niederer T. entsteht.

Thermochemische Daten. Bildungswärme des gasförmigen HBr 8440 cal. (Thomsen, B. **6.** 1533); 7108 cal. (Favre, C. r. **73.** 971). Lösungswärme (HBr, 400 aq.) 19940 cal. (Thomsen, Thermoch. Unters. II. 400); 19084 cal. (Favre, A. ch. [5] **1.** 209); 20000 cal. (Berthelot, C. r. **76.** 679).

Für Lsgn. $HBr.nH_2O$ fand Roozeboom (R. **5.** 323) bei 15° folgende Molekularwärmen (M) und spez. Wärmen (C).

n	200	100	50	20,12	10	7,01	5,69	4,92
M	3566	1770	870	338,5	160,5	111,7	91,7	79,8
C	0,9688	0,9402	0,8876	0,7641	0,6154	0,5397	0,5005	0,4711

n	4,85	4,65	4,013	2,92	2,72	2,48	2,0	1,84
M	78,9	76,3	66,4	49,9	46,8	44,2	51,5	43,6
C	0,4694	0,4640	0,4340	0,3742	0,3608	0,3524	0,3553	0,3827

Die Werthe stimmen gut mit den entsprechenden von Thomsen (J. **1870.** 95) und Marignac (J. **1870.** 105) für Chlorwasserstofflsgn. gefundenen Zahlen. Roozeboom's Zahlen erreichen in der Nähe von $HBr.2H_2O$ ein Minimum.

Für Lsgn. von $HBr.nH_2O$ in $(200-n)\,H_2O$ fand Roozeboom bei 15° nachstehende Verdünnungswärmen (VW.) und folgende Absorptionswärmen (AW.) für die Aufnahme von HBr in nH_2O:

n	0	1,84	2,00	2,25	2,50	2,75	
VW.	20000	6740	6180	5350	4800	4300	cal.
AW.	0	13260	13920	14650	15200	15700	„

n	3	4	5	6	7	8	10	
VW.	3850	2700	2100	1600	1200	1100	1000	cal.
AW.	16150	17300	17900	18400	18800	18900	19000	„

Verdünnungswärme von HBr mit $nH_2O = \frac{12,06}{n} - 0,20$ Cal. (Berthelot, C. r. **76.** 679).

Die Bildungswärme des festen Hydrats $HBr.2H_2O$ beträgt 14200 cal. (Berthelot, C. r. **86.** 279; vergl. Thomsen, B. **16.** 39); 16920 cal. bei —15° (Roozeboom, l. c.). Bei Auflösung des festen Hydrats $HBr.2H_2O$ von —15,5° in H_2O von +10° werden 1778 cal. entbunden, bei Auflösung von flüss. Hydrat $HBr.2H_2O$ 4823 cal., daher beträgt die Schmelzwärme dieses Hydrats 3045 cal. (Roozeboom).

Spez. Wärme von gasförmigem HBr siehe bei Strecker (P. A. [2] **17.** 85) und Müller (P. A. [2] **18.** 97).

Holzkohle absorbirt HBr unter Freiwerden von 15500 cal. (Favre, A. ch. [5] **1.** 209).

Refraktionsäquivalent 20,63 (Gladstone, Phil. Mag. [4] 36, 311). Refraktion nach Mascart (C. r. **86.** 32) = 1,95. Magnet. Drehungsvermögen siehe Perkin (Ch. N. **60.** 253).

Chemisches Verhalten. HBr ist für sich beständig bei hoher T. Durch zehnstündiges Erhitzen mit O auf 500 bis 550° erfolgt völlige Umwandlung in H_2O und Br (Berthelot, J. **1878.** 111). Mit Cl bildet er HCl und Br, weiterhin ClBr. Durch K entsteht schon bei gewöhnlicher T., durch Sn in der Hitze aus 2 Vol. HBr, 1 Vol. H und das entsprechende Bromid. Hg wirkt bei gewöhnlicher T. erst nach langer Zeit ein; bei fünfzigstündigem Erhitzen auf 100° erfolgt völlige Umwandlung in H und Hg_2Br_2 (Berthelot, A. ch. [3] 46, 492), konz. HNO_3, H_2SO_4, Ag_2O, Hyperoxyde geben Br. HBr wird im Sonnenlichte nur bei Gegenwart von H_2O durch O oxydirt (Richardson, Ch. N. **51.** 801). Die wässerige Lsg. ist eine starke Säure; sie löst alle Metalle, die von wässeriger HCl gelöst werden, jedoch Pb, Cu, Ag, Hg leichter als HCl (Berthelot). Aus ihrem Leitungsvermögen würde — die der HCl = 100 gesetzt — für HBr die Affinitätsgrösse 101, aus der Geschwindigkeit der Zerlegung von Methylacetat 98, aus der Geschwindigkeit der Zuckerinversion 111 folgen (Ostwald, J. pr. [2] **30.** 93, 225). Aus der Lösungsgeschwindigkeit von Weinstein würde sich für HBr 93 ergeben, wenn die Affinitätsgrösse der HNO_3 = 100 angenommen wird. Eine mässig konz. Lsg. löst alle Sulfide, eine konz. auch viel $PbSO_4$, auch S, wenn amalgamirtes Cu zugegen ist. Eine Mischung von HBr und HNO_3 verhält sich wie Königswasser. Gasförmiger HBr wandelt amorphen P in PH_4Br um: $2P + 3H_2O + HBr = PH_4Br + H_3PO_3$ (Richardson, l. c.).

Man benutzt HBr zur Analyse von natürlichen Sulfiden (Harting, B. **14.** 2085).

Die Bromide zeigen eine weitgehende Aehnlichkeit mit den Chloriden, die sich auf Zusammensetzung, Krystallform, Löslichkeit, Zersetzlichkeit durch H_2O und Flüchtigkeit erstreckt. In H_2O fast unlösl. sind AgBr, HgBr, CuBr, $PdBr_2$, wlösl. TlBr und $PbBr_2$, und zwar noch weniger als die entsprechenden Chloride. Alle übrigen Bromide, soweit sie nicht dadurch zersetzt werden, sind in H_2O llösl., zum Theile sogar zerfliesslich. Durch Wasser werden die Bromide aller Elemente zersetzt, deren Chloride unter denselben Umständen zersetzlich sind, demnach schon bei gewöhnlicher T. die Bromide des S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, B, Si, Sn in auffälliger Weise, erst bei höherer T. die des Zn, Mg, Al, Fe u. s. w. Die Metallbromide sind in der Hitze flüchtiger als die Chloride, weniger flüchtig als die Jodide. Das Br wird in ihnen leichter durch O verdrängt als das Cl in den Chloriden, so dass viele Metallbromide sich schon beim Glühen an der Luft unter mehr oder minder weitgehendem Verluste von Br theilweise in Oxyde umwandeln (Berthelot, A. ch. **44.** 382). Wenige Metallbromide werden durch blosses Erhitzen in Metall und Br zerlegt, so die Gold- und Platinbromide.

Viele Metallbromide vermögen sich nach Berthelot mit HBr zu vereinigen. Die löslichen unter ihnen werden durch HBr aus ihren

wässerigen Lsgn. gefällt, wenn die Bildungswärme des Hydrats $HBr.2H_2O$ (flüss.) = 14200 cal. die der Bildungswärme der HBr-Verbindung des Bromids übertrifft. Dies ist z. B. der Fall bei NaBr, dessen Verbindungswärme mit HBr nur 10800 cal. beträgt (Berthelot, C. r. **92**. 435). Weiteres über Bromide siehe oben bei Erkennung des Br in seinen Verbindungen und weiter unten unter „Gegenseitige Beziehungen der Halogene".

Brom und Sauerstoff.

Unterbromige Säure.

Oxybromsäure.

HBrO, MG. 96,72, 100 Thle. enthalten 1,03 H, 82,47 Br, 16,50 O, nur in verd. und wässeriger Lsg. bekannt.

Bildung und Darstellung. Aus Br und HgO neben wlösl. Hg_2OBr_2, davon durch Dest. zu trennen (Balard, A. ch. **32**. 337). Man fügt zu Bromwasser abwechselnd HgO und Br und kann so 6,2 % Br als HBrO in Lsg. bringen (Dancer, A. **125**. 235). Entsteht aus Br und Mercuriacetat, Silbernitrat (Spiller, Ch. N. **1**. 38; **6**, 249), Mercurinitrat (Schönbein, J. pr. **88**. 475), Ag_2O (nicht im Ueberschuss!) und Dest. im Vakuum (Dancer l. c.). Unterbromigsaure Salze entstehen neben Bromiden aus verd. Lsgn. von Alkalien, Karbonaten (Balard l. c.; Fritsche, J. pr. **24**. 291), Phosphaten (Dancer) und Br: $2KOH + Br_2 = KBrO + KBr + H_2O$. Bromwasser mit viel wässerigen NH_3 versetzt, enthält unterbromigsaures Salz (Schönbein, J. pr. **84**. 385). Ein dem Chlorkalk ähnlicher Körper entsteht aus $Ca(OH)_2$ und Br (Berzelius, Jahrb. **10**. 130). Aus dessen sehr verd. Lsg. wird durch CO_2 und Dest. im Vakuum ein Gemisch von Br und HBrO erhalten (Dancer). Lsgn. von HBrO in H_2O sind strohgelb. Durch Dest. im Vakuum erhält man eine solche mit 0,736 Br in 100 ccm Später dest. verd. Säure. Bildungswärme aus Br_2O, $H_2O = -16190$, HBrO aq. + 26080 cal. (Thomsen, Thermochem. Unt. **II**. 401). Lsg. von HBrO zersetzt sich über 60° in Br und $HBrO_3$. Ag_2O zersetzt rasch, $AgNO_3$ langsam (Dancer l. c.). Mit H_2O_2 entsteht O, mit Halogenwasserstoff Br (Schönbein, J. pr. **88**. 475). Manche stickstoffhaltige Körper werden durch KBrO ähnlich wie durch KClO unter Bildung von N zersetzt (Knop, Ch. C. **1870**. 132); unterbromige Säure und ihre Salze wirken stark bleichend.

Anhydrid der unterbromigen Säure Br_2O (?). Aus HgO und Br (Gay-Lussac, C. r. **14**. 951). Pelouze und Dancer (A. **125**. 237) erhielten nur O.

Unterbromsäure Br_2O_4 (?). Durch Dest. einer 4%igen Lsg. von Bromsäure. Sehr zersetzlich (Kämmerer, P. A. **138**. 390).

Bromsäure.

Trioxybromsäure.

$HBrO_3$, MG. 128,63, 100 Thle. enthalten 0,78 H, 62,00 Br, 37,22 O.

Bildung und Darstellung. Entsteht bei der Elektrolyse von Bromwasser (Riche, C. r. **46.** 38). Durch Erhitzen von HBrO. Man leitet Cl_2O im langsamen Strome in unter H_2O befindliches Br: $5Cl_2O + Br_2 + H_2O = 2HBrO_3 + 10Cl$. Bromate entstehen bei Einwirkung von Br in der Wärme auf konz. Lsgn. von Hydroxyden oder Karbonaten: $6Br + 6KOH = 5KBr + KBrO_3 + 3H_2O$. Cl und Br gibt KCl und $KBrO_3$. $KClO_3$, mit KBr geschmolzen, gibt $KBrO_3$. HJO_3 mit AgBr und NH_3 auf 100° erh. gibt AgJ und NH_4BrO_3. Bei Zersetzung von $KBrO_3$ durch H_2SiFl_6 (Löwig) oder von $Ba(BrO_3)_2$ durch H_2SO_4 (Balard; Rammelsberg, A. **40.** 147) wird unreine $HBrO_3$ erhalten, reine aus $AgBrO_3$ durch Br und H_2O: $5AgBrO_3 + 6Br + 3H_2O = 5AgBr + 6HBrO_3$ (Kämmerer, P. **138.** 390; J. pr. **85.** 452).

Eigenschaften. $HBrO_3$ ist nur in wässeriger Lsg. beständig. Im Wasserbade erhält man eine Säure von 4,28%, bei weiterem Kochen unter beginnender Zersetzung (in Br_2O_4, Br, O) eine Säure von 13,19%, wonach völlige Zersetzung eintritt. Im Vakuum kann man eine Säure von 50,59% ($HBrO_3 + 7H_2O$) erhalten (Kämmerer l. c.; vergl. auch Balard, Rammelsberg). Die Lsg. von $HBrO_3$ ist farblos, fast geruchlos, stark sauer, aber nicht ätzend. Röthet und entfärbt Lackmus. Die Salze entsprechen der Formel $\overset{I}{M}BrO_3$. Bildungswärme aus Br_2, O_5, H_2O —43,520 cal.; aus Br, O_3, H, aq. +12,420 cal.; aus HBr aq., O_3 —15,960 (Thomsen, B. **1873.** 1553).

$HBrO_3$ ist beständig gegen H_2SO_4, HNO_3 und Cl, sie wirkt unter Abspaltung von Br kräftig oxydirend auf SO_2, SH_2, JH, BrH, ClH. Mit J entsteht HJO_3 und Br (Kämmerer, l. c.). Alk. und Ae. werden rasch zu Essigsäure oxydirt (Serullas, A. ch. **45.** 203). Auch Papier wirkt reduzirend auf $HBrO_3$ (Rammelsberg).

Ueberbromsäure, Tetraoxybromsäure (?) $HBrO_4$, Ueberchlorsäure von Kämmerer (J. pr. **90.** 190) aus Bromdampf und Dampf von $HClO_4$, von Muir (Soc. 2. 12, 324) aus flüssigem Br und wässeriger $HClO_4$ gewonnen, konnte später nicht mehr erhalten werden (Muir, Soc. **1876.** 2, 469; Wolfram, A. **198.** 95; Mac Jvor, Ch. N. **33.** 35, auch **55.** 203).

Brom und Chlor.

Chlorbrom.

Monochlorbrom.

ClBr, MG. 115,13, 100 Thle. enthalten 30,73 Cl, 69,27 Br.

Bildung und Darstellung. Durch Einleiten von Cl in Br und Kondensation der entweichenden Dämpfe in Kältemischung (Balard, A. ch. 32. 337; P. 8.). Entsteht durch einfaches Einleiten von Cl in Br, aber nur unter $+10^0$ (Bornemann, A. 189. 183). Bildungswärme aus den Gasen $= +4600$ cal., aus flüssigem Br und gasförmigem Cl $= +600$ cal. (Berthelot, A. 5. 21, 370).

Eigenschaften. Rothbraune, leicht bewegliche Flüss., greift die Schleimhäute heftig an und reizt zu Thränen. Dissociirt bei $+10^0$. Löst sich in H_2O mit gelber Farbe. Das in der Kälte entstehende feste Hydrat (nach Löwig $ClBr + 5H_2O$) entspricht der Formel $ClBr + 10H_2O$, ist aber vielleicht nur ein Gemenge von Cl und Br-Hydrat (Bornemann l. c.). Chlorbrom und seine Lsg. in H_2O ist heller gefärbt als Br. Durch Schütteln mit einer kleinen Menge reduzirender Substanz wird zunächst Cl konsumirt, und es erscheint die dunklere Farbe des reinen Br (Schönbein, J. pr. 88. 483).

Haitinger und Zeisel.

Jod.

J, AG. 126,54, MG. 253,08 entsprechend der Molekularformel J_2 bei niedrigeren T. W. 1, in O-Verbindungen vielleicht 3, 5, 7.

Geschichtliches. J wurde 1812 von Courtois, einem Salpetersieder in Paris, in einer Soda aus der Asche von Strandpflanzen entdeckt (Courtois, Clement und Desormes, A. ch. **88**. 304; Gilb. **48**. 367); er stellte auch fest, dass der neue Körper, mit NH_3 behandelt, eine explosible Substanz liefert (Jodstickstoff). Die ersten Untersuchungen rühren her von Clement (November 1813) und Gay-Lussac (Dezember 1813), der auch den Namen Jod einführte, um an die violette Farbe (ἰώδης) des Dampfes zu erinnern. Die grundlegenden Arbeiten über J und seine Verbindungen wurden von Gay-Lussac (A. ch. **88**. 311, 319; **91**. 5; Gilb. **48**. 24, 372; **49**. 1, 211; Schw. **13**. 384; **14**. 35), sowie von Davy (Gilb. **48**. 32, 19; J. Phys. **77**. 456; Schw. **11**. 68, 234; **16**. 343; A. ch. **92**. 89; **96**. 289) ausgeführt (Kopp, Geschichte der Chemie, Bd. 3. 371).

Vorkommen. Freies J findet sich wegen der grossen Verbindungsfähigkeit desselben so gut wie nicht in der Natur; doch soll nach Wanklyn (Ch. N. **54**. 300) das Wasser von Woodhall Spa bei Lincoln, U. S. A., tief braun gefärbt sein von freiem J. Von jodhaltigen Mineralien sind bekannt: Jodsilber (Jodit) in mexikanischen Silbererzen und bei Guadalajara (Vauquelin, A. ch. **29**. 410), Jodquecksilber in Mexiko, Jodblei im Weissbleierz von Catorce in Mexiko (Bustamente, A. ch. **62**. 110), Bleioxychlorojodür (Domeyko, A. Min. [6] **5**. 453) in mexikanischen Erzen. Kleine Mengen von J sind in schlesischen Zinkerzen (Menzel und Cochler, Kastn. Arch. **12**. 252; **13**. 336; Schw. **50**. 252) und im Dolomit von Saxon (Rivier und Fellenberg, J. **1853**. 924) im Kanton Wallis gefunden worden. Im Salpeter von Chili finden sich regelmässig Spuren von Jodverbindungen (D. **85**. 238; **88**. 359; **147**. 46; Bl. **22**. 60; J. **1855**. 316) (vergl. bei Jodsäure); in der Pottasche aus Rübenmelasse, in manchen Phosphoriten, so dem Sombrero-Phosphorit, dem Lahnphosphat, dem von Amberg, Montauban, in Steinsalz (Henry, J. **1849**. 780), in Steinkohle (J. **1849**. 251, 780; **1851**. 319; **1853**. 329; **1864**. 866; C. r. **75**. 1678; **79**. 384; D. **75**. 159; **110**. 397; **116**. 458; **120**. 394), Salzsoolen (vergl. Gmelin-Kraut, **1872**. I. b. 282) sind gleichfalls Spuren von Jod-

verbindungen nachgewiesen. In gelöster Form als NaJ und MgJ_2 findet es sich in mehreren Mineralwässern, von denen insbesondere die Adelheidsquelle bei Heilbronn in Bayern reich an Jodverbindungen ist; ähnliche Jodwässer sind in Deutschland, Oesterreich, der Schweiz, Frankreich, England, Italien u. s. w. aufgefunden worden (vergl. Gmelin-Kraut **1872**. I. b. 282). In den Mineralwässern, wie auch im Meerwasser finden sich Jodverbindungen immer in Gesellschaft von Chlor- und Bromverbindungen. Während Balard mit dem Wasser des Mittelmeeres, Pfaff mit dem der Ostsee Jodreaktionen erhalten haben wollen, gelang es Tennant, Davy, Gautier, Fyfe, Sarphati nicht, J nachzuweisen. Nach Sonstadt (Ch. N. **25**. 196, 231, 241) findet sich in 250,000 Thln. Meerwasser 1 Thl. Calciumjodat.

Thiere und Pflanzen, die im Meerwasser leben, konzentriren die in demselben enthaltenen Jodverbindungen in ihrem Organismus. Nach den Untersuchungen von Sarphati (Repert. Pharm. **59**. 314), Stratingh (Repert. Pharm. **15**. 282), Gräger (A. P. [2] **26**. 60 und 187), Fyfe (Gilb. **66**. 241) und mehreren anderen Forschern finden sich Jodverbindungen in Spongien, Cölenteraten, Echinodermen, Bryozoen, Crustaceen, Lamellibranchiaten, Gastropoden und Fischen. Der Leberthran von Gadus Morrhua und anderen Gadus-Arten enthält nach Gräger 0,0846, nach Wackenroder (N. Br. Arch. **15**. 197; **17**. 187; **24**. 140; **26**. 321) 0,162 bis 0,324 Thle. J. Verschiedene Seepflanzen enthalten nach Stanford (D. **226**. 85) auf Trockengewicht bezogen:

Laminaria digitata	0,2946 — 0,4535 % Jod
„ saccharina	0,2794
Fucus serratus	0,0856
„ nodosus	0,0572
„ vesiculosus	0,0297
Zostera marina	0,0457
Rhodanella pinnastroides . .	0,0378
Hyderix siliquosa	0,2131
Hymanthalia lorea	0,0892
Chordarix flagelliformis . . .	0,2810

Nach van Itallie (A. P. **227**. 1132) beträgt der Jodgehalt von Fucus vesiculosus, auf Trockengewicht bezogen, 0,0113 %; die Reaktion ist bei Anwendung von 3 g Pflanze nur schwach. Ebenso gelingt die Reaktion mit 10 g Chondrus crispus, in dem das J indess nicht quantitativ bestimmbar ist.

Allary (Bl. [2] **35**. 11) bestimmte die Menge von Asche, die verschiedene Algen liefern, sowie die in derselben enthaltene Menge von J. Nach ihm geben 1000 kg

	Asche (Varec)	Jod
von F. digitatus stenolobus, neues Blatt . . .	18,752	1,224
„ „ „ „ Stamm	16,988	1,089
„ „ „ „ altes Blatt	16,166	0,578
„ „ „ „ ganze Pflanze . . .	20,095	0,606
„ „ „ stenophyllus	20,255	0,996
„ „ „ saccharinus	18,906	0,448
„ „ „ alaria	21,089	0,108
„ „ „ loreus	16,401	0,087
„ „ „ bulbosus	21,565	0,077

Anderson gibt den Gehalt der Asche verschiedener Algen, die in Schottland Kelp heisst, wie folgt an: F. nodosus 0,44 % Kalium-

jodid, F. vesiculosus 0,23 %, Laminaria digitata Stengel 1,22 bis 1,51 %, Blätter 2,09 %. Vergl. Sarphati (Repert 59. 314), Fyfe (Ed. phil. J. 1. 254; Gilb. 66. 241), Davy (l. c.), Marchand (J. 1866. 703), Gaultier (A. ch. 13. 398), Happ (N. Journ. Pharm. Trommsd. 6. 1, 304), Balard (A. ch. 28. 178; Schw. 44. 350; Kastn. Arch. 5. 126), Dickie (A. 34. 240), Meyer (N. Journ. Pharm. Trommsd. 5. 2, 430), Völkel (J. 1849. 251).

Bemerkenswertherweise enthalten einzelne Strandpflanzen wie Salsola Kali, Plantago maritima, Ramelina ascopulorum keine Jodide, während viele andere mehr oder weniger davon aufnehmen (Dickie, Fyfe, Sarphati, Davy).

Auch in Land- und Süsswasserpflanzen sowie -Thieren, in Brod, Wein, Milch und Eiern sind höchst geringe Mengen von J vorgefunden worden. Vergleiche hierüber Gmelin-Kraut 1872. I. b. 283. Ueber Vorkommen von J in Luft und im Regenwasser dieses Werk I. 415 und 443.

Darstellung und Bildungsweisen. 1. Dest. einer Lsg. irgend eines Metalljodids mit MnO_2 und H_2SO_4: $2MJ + 3H_2SO_4 + MnO_2 = J_2 + 2MHSO_4 + MnSO_4 + 2H_2O$ (Wollaston, Gilb. 48. 277; Whytelaw, P. A. 39. 199; Krieg, D. 154. 374). Auch zur Abscheidung von J aus Cu_2J_2 brauchbar. — 2. Fällung des J aus einer Jodidlsg. mit nicht überschüssigem Cl: $MJ + Cl = MCl + J$ (Payen). — 3. Fällung des J der Jodidlsg. mit salpetriger Säure (nitroser H_2SO_4, rother rauchender HNO_3, der bei Erh. von C mit $NaNO_3$ entstehenden Gase), die nur J, nicht aber Br und Cl in Freiheit setzt (Gay-Lussac l. c.; Lauroy, Beilstein, D. 192. 172; 211. 74): $2HJ + N_2O_3 = J_2 + H_2O + NO$. — 4. Dest. einer Jodidlsg. mit F_2Cl_6: $2MJ + Fe_2Cl_6 = 2MCl + J_2 + Fe_2Cl_4$ (Gay-Lussac, Wagner, W. 1860. 94). — 5. Einwirkung von SO_2 auf angesäuerte Jodidlsg.: $4HJ + SO_2 = S + 2H_2O + 2J_2$ (Soubeiran, J. pharm. 13. 421; Saladin, J. chim. méd. 7. 528). — 6. Fällung des J aus Jodidlsg. mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4: $6MJ + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = 3M_2SO_4 + M_2Cr_2(SO_4)_4 + 7H_2O + 3J_2$ (Luchs, J. 1861. 131). — 7. Einwirkung von Säuren auf Gemenge von Jodiden und Jodaten: $5HJ + HJO_3 = 3J_2 + 3H_2O$. — 8. Erh. eines trockenen Jodids mit konz. H_2SO_4: $2MJ + 2H_2SO_4 = M_2SO_4 + J_2 + SO_2 + 2H_2O$ (Soubeiran). — 9. Glühen von Cu_2J_2 mit MnO_2: $Cu_2J_2 + 3MnO_2 = 2CuO + Mn_3O_4 + J_2$ (Soubeiran). — 10. Vitale (l'Orosi, 9. 325) erhält chlor- und bromfreies J durch Glühen eines trockenen Jodids mit $K_2Cr_2O_7$. Ueber weitere Bildungsweisen siehe bei HJ und bei den Jodiden.

Technische Darstellung. Das Rohmaterial zur Gewinnung des J im Grossen bildet entweder die Asche von Tangarten oder die Mutterlauge von Chilisalpeter.

Die *Tangasche* wird in der Normandie (als Varec), in Schottland (als Kelp) in Form geschmolzener Stücke mit 25 bis 30 % KCl, 10 bis 12 % K_2SO_4, 6 bis 7 % K_2CO_3, 15 % $Na_2CO_3 + Na_2SO_4 + NaCl + Na_2S_2O_3 + Na_2S$ und 30 bis 40 % Sand und Alkalisilikat durch primitive Veraschung der Seepflanzen in flachen Gruben gewonnen, wobei durch Verflüchtigung beträchtliche Verluste an Jodiden entstehen. Nach Stanford (Bl. [2] 15. 300) werden diese durch trockene Dest. der Tange

vermieden und gleichzeitig verwerthbare Destillationsprodukte gewonnen. Moride (C. r. **62**. 1002) schlug hierzu tragbare Oefen vor. Harland (D. **222**. 400) will die mit Kalkwasser extrahirten Pflanzen veraschen und Extract sammt Asche verarbeiten. Kemp (J. **1855**. 316) lässt die Tange mit Wasser gähren, entzieht der Flüss. das J durch basisches Bleiacetat und Stärke und verarbeitet die J, Pb und Stärke enthaltende Masse auf J. Wetzig (D. **234**. 216) fällt das J aus dem Presssafte der gegohrenen Tange.

Die Tangasche liefert, partiell mit Wasser extrahirt, eine Flüss., aus der durch Kryst. die weitaus grösste Menge der Sulfate, Chloride und Karbonate des Na und K abgeschieden wird. Die Mutterlauge der letzten Kryst., die *Jodlauge*, die ausser Jodiden auch Sulfide, Thiosulfate und Chloride des Na und K enthält, wird nach Zersetzung der Schwefelmetalle und Thiosulfate durch H_2SO_4 und Abschöpfen des hierbei ausgeschiedenen Schwefels auf J verarbeitet. Die zur Abscheidung von J aus diesen Laugen gebräuchlichen Methoden sind zum Theile identisch mit den vorhin beschriebenen Darstellungsweisen: 1. 24 Stunden nach Abschöpfen des S wird die Jodlauge von ausgeschiedenem Na_2SO_4 abgegossen und aus gusseisernen Kesseln mit Bleihelm mit MnO_2 und H_2SO_4 dest. (siehe oben Darstellung 1). Der Helm steht mit einer Reihe thönerner Vorlagen in Verbindung. Durch eine Tubulatur in dem Helme wird zuerst die mit H_2SO_4 versetzte Jodlauge, sodann in kleinen Portionen Braunstein eingetragen und mässig erwärmt; zeigen die entweichenden Dämpfe nicht mehr die Farbe des Joddampfes, so wird neuerlich Braunstein zugefügt, jedoch mit dem Zusatz desselben nur so lange fortgefahren, als sich auf neuerlichen Zusatz Joddämpfe zeigen. Ist dies nicht mehr der Fall, so wird die weitere Dest. sofort eingestellt, um nicht auch das vorhandene NaCl zu zerlegen, wodurch das erhaltene J chlorhaltig werden würde. Bei richtig geleiteter Operation enthält das überdestillirte J nur wenig Cl und Br. — 2. Fällung mit Cl, in den französischen Fabriken üblich; das gefällte J wird mit kaltem H_2O gewaschen, sodann auf porösen Thonplatten thunlichst getrocknet. Da aber hiebei leicht erhebliche Mengen von J sich verflüchtigen, so gelangt das französische J vielfach in stark feuchtem Zustande in den Handel, wenn es nicht durch eine Sublimation vom H_2O befreit wird. Die Mutterlauge der Jodfällung wird auf Br verarbeitet. — 3. Moride (C. r. **62**. 1002; J. **1866**. 845) fällt das J mit salpetriger Säure, entzieht dasselbe der Flüss. mit den unter 120° siedenden Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers und diesen wiederum mittelst Natronlauge, die es als NaJ und $NaJO_3$ aufnimmt. Zusatz von HCl macht nun nach Entfernung der Kohlenwasserstoffe das J frei (nach Bildungsweise 7 auf S. 539). — 4. Die Jodlauge wird mit $CuSO_4$-Lsg. und einem Reduktionsmittel, nach Soubeiran mit Eisenfeile, nach Persoz (J. **1847** und **1848**. 380) mit SO_2 und Na_2SO_3 versetzt und das hierbei gebildete unl. Cu_2J_2 nach 1. oder 9. (S. 539) weiter verarbeitet: $2KJ + 2CuSO_4 + Fe = Cu_2J_2 + K_2SO_4 + FeSO_4$; $2KJ + 2CuSO_4 + 2H_2O + SO_2 = 2KHSO_4 + Cu_2J_2 + H_2SO_4$. — Die von Luchs vorgeschlagene Fällung des J mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 (Bildungsweise 6 auf S. 539), kombinirt mit der Regenerirung des Chromats, das Wagner'sche Eisenchloridverfahren (Bildungsweise 4 auf S. 539) sowie die Vorschläge von

Lauroy und Beilstein (D. **192**. 172; **211**. 74), von Pellieux und Masé-Launay (B. **1872**. 988), welche N_2O_3 und N_2O_4, sowie von Thiercelin und Faure (W. J. **1869**. 221; D. **137**. 78), welche SO_2 verwenden wollen, haben sich in der Technik nicht einzubürgern vermocht.

Von anderen Materialien zur Gewinnung von J sind die Mutterlaugen der Salpeterfabrikation in Südamerika und die jodhaltigen Phosphorite noch in Betracht zu ziehen.

Das in Peru vorkommende, Caliche genannte Mineral ist im Wesentlichen Natriumnitrat, welches NaCl und Jodverbindungen enthält. Nach Guyard (Bl. [2] **22**. 60) ist das J als Kaliumjodat KJO_3, nicht als Natriumjodat $NaJO_3$, mitunter auch als Perjodat und zwar $NaJO_4$ vorhanden. Die bei der Kryst. des Natriumnitrates fallenden Mutterlaugen enthalten nach Langbein (D. **231**. 375) im Liter 2,75 bis 4,80 g J, und werden nach Thiercelin mit SO_2 auf J verarbeitet. Von dem gefällten J wird durch ein Sandfilter die Hauptmenge der durchtränkenden Salzlsg. zum Abfliessen gebracht. Hierauf wird es mit Thonlöffeln in einen dickwandigen Kasten aus Gyps gebracht, und hiedurch der Rest der Mutterlauge aufgesogen. Das J gelangt entweder in dieser Form oder nach vorangegangener Sublimation in den Handel; ersteres ist oder war wenigstens oft sehr unrein, da Sticht (W. **1869**. 221) in einer Probe nur 50 % J fand. Langbein (D. **231**; 375) scheidet aus den Salpetermutterlaugen das J mit Natriumsulfit (Na_2SO_3) aus und reinigt es schliesslich durch Dest. Thiercelin hat später zur Abscheidung des J durch Verpuffen von Salpeter mit Kohle dargestellte salpetrige Säure angewendet. Die Mengen von aus Südamerika stammendem J sind nicht bedeutend. Auch mit Natriumsulfit und Kupfersulfat dargestelltes Kupferjodür ist von Peru aus in den Handel gebracht worden.

Zur Gewinnung der in Phosphoriten enthaltenen kleinen Mengen von J werden nach Thibaut (C. r. **79**. 384) die Phosphorite zur Darstellung von Superphosphaten mit H_2SO_4 zersetzt, wodurch freies J (vergl. HJ) gebildet wird, das durch einen Luftstrom in einen eisernen Koaksthurm getrieben wird; das über die Koaks fliessende H_2O nimmt bis 0,8 % Eisenjodür FeJ_2 auf, das in Kupferjodür verwandelt, schliesslich durch Zersetzung des letzteren mit rauchender H_2SO_4 als freies J gewonnen wird. Ein ähnliches Verfahren hat auch Thiercelin (Bl. [2] **22**. 435) vorgeschlagen.

Zur Gewinnung von J empfehlen Parker und Robinson (Electrician **23**. 344) die Elektrolyse von Jodidlsgn. Das Zersetzungsgefäss ist durch eine poröse Scheidewand in zwei Zellen getheilt, deren eine die mit H_2SO_4 versetzte Jodidlsg. und die Anode aus Pt oder Kohle, die andere eine Eisenelektrode in alkalischer Flüss. enthält; die Stromdichte soll 0,02 Ampère für 1 qcm der Platte betragen. Die Elektrolyse von Jodiden liefert nach Luckow (Fr. **1880**. 1) neben J auch Jodsäure; in alkalischen Lsgn. bilden sich nur Jodate. — Loire und Weissflog (D. **253**. 48) empfehlen in Lsgn., die Jodate enthalten, durch Zusatz von Schwefelcalcium die Jodate in Jodide zu verwandeln, sodann das J durch Kupfersulfat bei Gegenwart von Natriumsulfit als Cu_2J_2 zu fällen.

Die Gewinnung von J aus Rückständen diverser Art, wie

sich solche oft in Laboratorien sammeln, erfolgt am besten nach Beilstein (Z. **1870**. 528) durch Zugabe von Na_2CO_3 im Ueberschusse, Filtriren der Natriumjodid, eventuell Jodat, enthaltenden Flüss., Eindampfen und Glühen des Rückstandes, bis derselbe weiss geworden ist. Durch Lösen in H_2O, Uebersättigen mit H_2SO_4 und Einleiten des aus Stärke und HNO_3 erhältlichen Gemenges von salpetriger Säure und Stickstofftetroxyd wird alles J gefällt, das mit H_2O gewaschen, über konz. H_2SO_4 getrocknet, schliesslich sublimirt wird. Letzteres ist deshalb nötig, weil es nur schwer gelingt, durch Waschen die gebildeten Salze zu entfernen. Unlösl. Jodide von Schwermetallen (Hg_2J_2, PbJ_2, AgJ) werden durch Zn oder Fe und H_2O in Lsgn. von ZnJ_2 oder FeJ_2 übergeführt, worauf man aus diesen das J fällt (Henry, B. **1869**. 599).

Reinigung. Das im Handel vorkommende Rohjod enthält sehr wechselnde Mengen von J (75 bis 95%, Cl als Chlorjod, ausserdem kleine Mengen von Salzen und insbesondere das französische J oft beträchtliche Mengen (bis 20% und darüber) H_2O. Durch einfache Sublimation werden nur die nicht flüchtigen Verunreinigungen, allenfalls noch H_2O entfernt. Eine Verunreinigung des rohen J, welche durch Sublimation sich nicht entfernen lässt, ist das Jodcyan, von dem Wittstein (D. **200**. 310) einmal 28,75% fand. Nach Herzog (bei Wittstein l. c.) beseitigt man das Jodcyan, indem man das unreine J mit Fe und H_2O zusammenbringt und K_2CO_3 zusetzt; hierbei fällt alles Cyan mit dem Fe aus, indem sich offenbar zuerst Eisencyanür, weiterhin Blutlaugensalz bildet, indess cyanfreies Jodkalium entsteht.

Zur Darstellung von chemisch reinem J löst Stas (Unters. über die Gesetze der chem. Proportionen, übersetzt von Aronstein; **1867**. 137) in einer aus gleichen Theilen KJ und H_2O bereiteten konz. Lsg. so viel J, dass darin ca. 4 Thle. J auf 1 Thl. Jodkalium enthalten sind, und setzt sodann H_2O zu, wobei J gefällt wird. Zunächst wird nur soviel H_2O zugefügt, dass eben eine Fällung bleibend eintritt, die Flüss. behufs Klärung stehen gelassen, vom Niederschlage abgegossen und 0,75 der Wassermenge, die zur vollständigen Fällung nöthig wäre, zugefügt, so dass noch J in Lsg. bleibt; damit sind die Verunreinigungen aus dem käuflichen J beseitigt. Das gefällte J wird mit H_2O durch Dekantiren gewaschen, mit H_2O dest., und das übergegangene J nach thunlichstem Entfernen des H_2O über mehrmals erneuertem Calciumnitrat getrocknet. Schliesslich wird zweimal unter Zusatz von 5% feingepulvertem, reinem Baryt dest. Eine zweite Methode von Stas beruht auf der Zersetzung des aus NH_3 und J darstellbaren Jodstickstoffes (siehe diesen) durch H_2O in der Wärme. Jodstickstoff wird mit konz. NH_3 gewaschen, sodann mit kaltem H_2O übergossen, wobei die schwarze Farbe des Körpers in Braun übergeht und das H_2O sich gelb bis braun färbt; der so veränderte Jodstickstoff wird mit dem zehnfachen Gewichte H_2O in einem geräumigen Kolben im Wasserbade auf 60° bis 65° erwärmt, wobei unter Aufbrausen von entweichendem N rasche Zerlegung des Jodstickstoffes eintritt. Die T. darf nicht höher steigen, da sonst die Heftigkeit der Reaktion sich bis zur Explosion steigern könnte, die bei 100° stets eintritt. Ist die Zersetzung bei der angegebenen T. soweit als möglich erfolgt, so wird zuletzt bis zur Kochhitze des H_2O erwärmt,

und werden dadurch etwa noch vorhandene Spuren von Jodstickstoff zerlegt. Das ausgeschiedene J wird mit H_2O gewaschen, sodann getrocknet und dest., wie nach der ersten Methode. — Mohr (Comment. z. Pharmak. germ. Braunschweig **1873**. 472) sublimirt J behufs Reinigung über KJ.

Physikalische Eigenschaften. J ist bei gewöhnlicher T. starr, weich, leicht zerreiblich, stets kryst., das sublimirte rhombisch mit dem Axenverhältnisse 4 : 3 : 2 (Marignac, J. **1855**. 317; Rech. sur les form. cryst. Genève **1855**. 12; vergl. Marchand, P. A. **31**. 540; Mitscherlich, A. B. **1855**. 416; J. pr. **66**. 265; J. **1855**. 316), grauschwarz, metallglänzend, in dünner Schicht durchsichtig braunroth und selbst in sehr dünner Schicht nur das äusserste Roth durchlassend (Schulze-Sellack, P. A. **140**. 343). Das aus Jodstickstoff durch Zersetzung mit H_2O gewonnene J ist rein schwarz (Stas). Aus Lsgn. in Alk. oder HJ werden leicht grosse, gut ausgebildete Kryst. erhalten. Die durchsichtigen, durch rasche Verdunstung der ätherischen Lsg. erhaltenen farrenkrautartigen Kryst. polarisiren das Licht und erscheinen im polarisirten Lichte je nach seiner Richtung schwarzbraun oder schwarz (Jörgensen, B. **2**. 245). Das Refraktionsäquivalent des festen J $\left(\frac{127\,[A^2-1]}{d}\right.$, wobei A den Refraktionskoefficienten, d die Dichte bedeutet) berechnet Schrauf (A. W. 2. Abth. **52**. 176; J. **1865**. 84) zu 0,76927, auf H als Einheit bezogen zu 19,05. Haagen (P. A. **131**. 117; J. **1867**. 100) berechnet für spez. Refraktionsvermögen des J aus seinen Verbindungen für den Wasserstoffstrahl α $\left(\frac{n_\alpha - 1}{d}\right)$ 0,1958, daraus das Refraktionsäquivalent 24,87. Gladstone findet (J. **1867**. 99) $\left(\frac{n-1}{d}\right)$ 127 = 24,2 und als Dispersionsäquivalent $\left(\frac{n_H - n_A}{d}\right)$ 127 : 2,6. — SG. nach Gay-Lussac 4,948 bei 17°; nach Billet (J. **1855**. 46) 4,917 bei 40,3°, 4,886 bei 60°, 4,857 bei 79,6°, 4,841 bei 89,8°, 4,825 bei 107°, daher $\alpha = 0{,}000235$. Spez. Wärme des festen J = 0,0541 (Kopp, A. Suppl. **3**. 290 nach Regnault).

Der Schmelzpunkt liegt nach Stas zwischen 113° und 115°, nach Ramsay und Young (Soc. **49**. 453) bei 114,2°; der Erstarrungspunkt ist 113,6° (Regnault). Nach Billet (l. c.) beträgt der Ausdehnungskoeffizient im flüss. Zustande 0,000856, für den Moment des Schmelzens 0,1682. Schmelzwärme = 11,7 cal. (Person, J. **1847** bis **1850**), Verdampfungswärme = 23,95 cal. (Favre und Silbermann, A. ch. [3] **37**. 461; J. **1853**. 77). Den Sied. fand Stas über 200°; Ramsay und Young geben ihn zu 184,35° bei 760 mm Druck an; Gay-Lussac hatte 180° gefunden; bei gewöhnlicher T. verflüchtigt sich J ziemlich schnell und geht auch mit Wasserdämpfen über. Nach Richter (B. **1886**. 1057 und 1938) beträgt die Tension beim Schmelzpunkt 90 mm; desshalb kann J bei einem Drucke von weniger als 90 mm nicht zum Schmelzen gebracht werden, sondern verdampft direkt (vergl. L. Meyer, B. **1875**. 1627). Der Druck von 90 mm ist für festes J der sogen. kritische Druck. Unter geringerem Drucke beträgt die Maximal-T. für 20 mm 85°, 30 mm 90°, 75 mm 110°. Die kritische T. des Dampfes ist

nach Nadejdin (P. A. [2] Beibl. 9. 721) über 400°. Ramsay und Young (Soc. 49. 453) geben folgende Tabellen für den Dampfdruck von J:

a) Festes Jod.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
58,1°	4,9 mm	80,4°	15,15 mm	96,8°	37,8 mm
64,5	6,05	86,0	21,25	102,7	50,65
66,3	6,25	91,8	28,95	105,7	59,85
75,2	11,5	91,9	29,6	113,8	87,0

b) Flüssiges Jod.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
114,1°	89,8 mm	125,5°	135,8 mm	174,5°	575,3 mm
114,9	93,55	127,1	142,9	177,6	630,3
117,8	103,0	166,6	475,0	180,75	680,5
120,4	113,4	169,4	505,0	186,4	764,2
123,15	124,5	171,7	535,6		

Die D. des J wurde von Duncas, Deville und Troost = 8,716 gefunden (A. ch. [3] 58. 293; B. 1880. 394), während sich aus dem AG. 127 dieselbe zu 8,7654 berechnet. Neuerer Zeit hat sich durch die Versuche V. Meyer's über D. in hohen T. ergeben, dass das Mol. des J mit wachsender T. Dissociation erleidet, wesshalb die D. mit zunehmender T. stets kleiner werden. V. Meyer (B. 1880. 394) bestimmte dieselbe bei

T.	253°	450°	506°	842°	1027°	1570°
D.	8,89, 8,83	8,84, 8,85	8,73, 8,71	6,68, 6,80	5,75	5,67

für die T. 1050° bis 1100° wurde (B. 1880. 1010 u. 1103) als Mittel von fünf Versuchen 5,87, Minimum 5,72, Maximum 6,16, gefunden. Meier und Crafts (B. 1880. 851, 1316) fanden bei 1000° D. = 7,00, bei 1275° = 5,82, bei 1468° = 5,06. Ebenso wurde von Troost (C. r. 91. 54) die D. bei 1235° bis 1250° und einem Drucke von 438 bis 434 mm gleich 5,82 und 5,65 gefunden, während bei dem Sied. des Selens (665°) die D. normal war und zu 8,53 bis 8,57 gefunden wurde (C. r. 95. 30). In den allerhöchsten bisher erreichten T. (1700°) wurde die D. des J durch Biltz und V. Meyer (B. 22. 725) noch niedriger gefunden; sie entspricht dann einem MG. J, d. h. die Dissociation, die bei ca. 800° beginnt, ist dann vollständig und das J findet sich nicht mehr in Form von Mol., sondern in atomistischer Form vor. Ueber den Gang der Dissociation der Jod-Moleküle mit steigender T. hat Naumann (B. 1880. 1050) folgende Tabelle berechnet:

T.	DD.	% Zersetzung	T.-Erhöhung	Zersetzungs-Zuwachs
448°	8,74	—	—	—
680	8,23	—	—	—
764	8,28	—	—	—
855	8,07	8,6	—	—
940	7,65	14,5	85°	5,9
1043	7,01	25,0	103	10,5
1275	5,82	50,5	232	25,5
1390	5,27	66,2	115	15,7
1468	5,06	73,1	78	6,9

Spez. Wärme des Joddampfes bei konst. Druck = 0,03489, bei konst. Vol. = 0,02697, das Verhältniss beider = 1,294, auf gleiches Gewicht H_2O bezogen (Strecker, P. A. [2] **13**. 20).

Der Dampf des J besitzt, wenn er mit Luft oder andern Gasen gemischt ist, eine violette Farbe; gesättigter Joddampf ist intensiv blau und diese Farbe ändert sich bis zu den höchsten T., die für Glasröhren zulässig sind, nicht (Stas). Der Joddampf gibt ein Absorptionsspectrum; nach Plücker (J. **1863**; 109) und Thalén (P. A. **139**. 503) gehen nur blaues und violettes Licht unter allen Verhältnissen durch; in dünnen Schichten werden hauptsächlich die grünen, in dickeren auch die rothen, orange und gelben Strahlen absorbirt. Nach Dumas lässt eine 10 cm dicke Schicht weder Tages- noch Kerzenlicht durch. Nach Leroux (C. r. **55**. 126) lässt ein mit Joddampf gefülltes Hohlprisma je eine Gruppe von rothen und blauen Strahlen, sodann das ultraviolette Licht hindurch; dabei werden die rothen Strahlen stärker als die blauen gebrochen, und verändert sich das Dispersionsvermögen in umgekehrtem Verhältnisse mit der T. Nach Liveing und Dewar (Ch. N. **47**. 121) ist Joddampf für alles Licht von grösserer Brechbarkeit als $\lambda = 4080$ durchlässig; dichterer Joddampf absorbirt alles Licht diesseits $\lambda = 4300$ vollständig. Nach Murghen (P. A. [2] Beibl. **8**. 822) reicht das Absorptionsspectrum von $\lambda = 6870$ bis 4956,7, im Roth sind verwaschene Bänder, gegen das Blau ist es scharf begrenzt, ausserdem finden sich noch einzeln Linien; die Breite der Bänder wächst mit der Wellenlänge. Nach Lommel (P. A. [2] **19**. 356) zeigt der Joddampf eine durch die gelbrothen, besonders die grünen Strahlen zu beiden Seiten von E hervorgerufene Fluorescenz; im violetten und ultravioletten Theile zeigt sich keine Fluorescenz; das Fluorescenzspectrum ist kontinuirlich von 35 bis 60 der Bunsen'schen Skale; am hellsten im Orange. Das Emissionsspectrum des J zeigt eine grosse Zahl heller Linien, die zumeist im gelben und gelbgrünen Theile des Spectrums liegen. Nach Salet (C. r. **74**. 865) gibt zum Rothglühen erhitzter Joddampf ein kontinuirliches Spectrum. Nach Ciamician (A. W. II. **77**. 839) erscheint bei höherem Drucke das Spectrum verwaschen unter Hervortreten eines leuchtenden, kontinuirlichen Hintergrundes.

Festes J ist Nichtleiter der Elektrizität. Auf Hg = 1,0000 bezogen, beträgt das Leitungsvermögen für die T.

T.	17°	110°	115°	120°	143°	166°
	572.10^{-14}	120.10^{-10}	129.10^{-10}	137.10^{-10}	172.10^{-10}	211.10^{-10}

und wächst somit dasselbe mit der zunehmenden T. (F. Exner, A. W. II. **84**. 511; vergl. Gay-Lussac, Jolly, P. A. **37**. 420; Inglis, Beetz, P. A. **92**. 452). Geschmolzenes J leitet nach Inglis (Phil. Mag. **7**. 441; **8**. 12, 191) und Knox (Phil. Mag. **9**. 450; **16**. 188) den Strom einer Säule von 60 bis 90 Paaren. Gegen Reibungselektrizität verhält sich J nach Riess (P. A. **64**. 51) als Halbleiter. Die elektromotorische Kraft des J beträgt gegenüber dem Mg 1,57, Zn 0,96, Al 0,77, Hg 0,55, Ag 0,56, Pb 0,013 Daniell (Exner l. c., vergl. Braun, A. ch. [2] **17**. 593, und Laurie, Phil. Mag. [5] **21**. 409). Die spez. Wärme des festen J ist nach Regnault 0,05412, die latente Wärme des flüss. J 11,7, die des gasförmigen 23,95 cal.

Das spez. Vol. in freiem, wie gebundenem Zustande ist nach Schalfejew (B. **1885**. 96) nahezu gleich; gef. 26, resp. 27.

J wird von H_2O, mit dem es kein Hydrat wie Cl und Br gibt, nur in geringer Menge gelöst. Nach Gay-Lussac bedarf 1 Thl. J 7000 Thle. H_2O, nach Bosse bei 15° 3800 Thle., nach Wittstein (J. **1857**. 123) bei 10° bis 12° 5524 Thle., nach Dossios und Weith (Z. **1869**. 379) bei 6,3° 6582 Thle. zur Lsg. Die Farbe der Lsg. ist braun bis gelbbraun. Sie entfärbt sich im Sonnenlichte unter Bildung von HJ (Ampère, Inglis, Guibourt, J. chim. méd. **5**. 103) und wird durch NaCl, KJ und NH_4Cl gelb (Schönbein). Jodwasser besitzt den Geruch des J und entfärbt langsam Lackmus und andere Pflanzenfarben. Auf leicht oxydable Körper wie SO_2, As_2O_3 wirkt sie oxydirend. Von H_2O, welches Salze wie NH_4Cl oder Ammoniumnitrat enthält, wird mehr J gelöst. In reichlichem Masse löst es sich in KJ-Lsg. und zwar erreicht die Menge des gelösten J nach Dossios und Weith (l. c.) bei gewöhnlicher T. die in der folgenden Tabelle angegebenen Werthe:

SG. bei 7,9°	Prozente	
	KJ	J
1,0234	1,802	1,173
1,0433	3,159	2,303
1,0668	4,628	3,643
1,0881	5,935	4,778
1,1112	7,201	6,037
1,1382	8,663	7,368
1,1637	10,036	8,877
1,1893	11,034	9,949
1,2110	11,893	11,182
1,2293	12,643	12,060

Von Körpern, welche die Löslichkeit in H_2O bedeutend erhöhen, ist vor allem die Gerbsäure zu nennen. Nach Koller (Z. **1866**. 380) löst sich 1 Thl. J in 450 Thln. H_2O von 12°, wenn 3,3 Thle. Gerbsäure darin gelöst sind, und in gelinder Wärme bedarf es nur 240 Thle. H_2O bei Zusatz von 0,015 Thln. Gerbsäure.

Ganz besonders lösl. ist J in organischen Lösungsmitteln, wie Alk., Ae., Chloroform, Schwefelkohlenstoff, auch Glycerin. Die Lsg. in Alk. ist braunroth und lässt nach Andrews (Ch. N. **24**. 75) nur rothes Licht durch zum Unterschiede von den violetten Lsgn., wie die in Schwefelkohlenstoff. Das Absorptionsspectrum der alkoholischen Jodlsg. ist nach Vogel (A. B. **1878**. 409) verschieden von dem der Schwefelkohlenstofflsg. Absorptionsspectrum der Letzteren siehe bei Conroy (J. **1876**. 146), Abney und Festing (L. R. Soc. Proc. **34**. 480), auch Liveing und Dewar (Ch. N. **47**. 121). Bei längerem Aufbewahren wirkt das J auf den Alk. chemisch ein, indem sich HJ bildet. In einer 10 Monate alten 10%igen Lsg. fand Carles (Pharm. J. Trans. [3] **5**. 88) 1,12 % HJ. Die Lsgn. in Schwefelkohlenstoff und Chloroform sind violett, wenn die Menge des gelösten J beträchtlich ist, rosenroth dagegen, wenn nur Spuren gelöst sind. Beide Lsgn. zeigen anormale Dispersion für die verschiedenen Theile des sichtbaren Spectrums (Kundt, P. A. **143**. 259); der Brechungsindex, auf festes J berechnet, ist für C = 2,074, für G = 1,982 (Hurion, Ann. de l'école norm. [3] **6**. 367). Bei Gegenwart eines Haloidsalzes sind solche Lsgn. nach Schaer (Viertelj. f. prakt. Pharm. **21**. 528) nicht violett, sondern braun, und wird diese Erscheinung mit der Bildung einer Mol.-Verbindung des Haloidsalzes und des Halogens in Zusammenhang gebracht. Wird eine wässrige Jodlsg. mit Schwefelkohlenstoff durchgeschüttelt, so entzieht derselbe dem H_2O weitaus die grösste Menge des gelösten J. Nach Berthelot und Jungfleisch (C. r. **69**. 338) beträgt die in beiden Flüss. gelöste Menge:

in 10 CC. H_2O	in 10 CC. CS_2	Theilungskoeffizient
0,0041	1,74	1 : 420
0,0032	1,29	1 : 400
0,0016	0,66	1 : 410
0,0010	0,41	1 : 410
0,00017	0,076	1 : 440

100 Thle. Glycerin lösen 1 Thl. J (Farley, Monit. scient. [3] **9**. 685). Auch in Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe ist J lösl., die Lsgn. sind violett.

Atomgewicht. Aeltere Bestimmungen nach der Neuberechnung von Meyer und Seubert: Thomson (Attempt to establ. the first princ. etc. **1**. 189) durch Umsetzung von KJ mit $Pb(NO_3)_2$, Ermittelung der Menge des Letzteren und des gebildeten KNO_3 124, Prout (Ann. Phil. **6**. 323) durch Synthese von ZnJ_2 126 (für Zn = 65,2), Gay-Lussac (A. ch. **91**. 5) ebenso 125, Berzelius (P. A. **14**. 558) durch Umwandlung von AgJ in AgCl im Mittel aus 3 um 0,13 differirenden Versuchen 126,30. Millon fand (A. ch. [3] **9**. 407) durch Glühen von KJO_3 126,697, durch Glühen von $AgJO_3$ 125,33 (H = 1), Marignac (Bibl. univ. Genève **46**. 363) durch Umwandlung von Ag in AgJ 126,537 und 126,55, Dumas (A. ch. [3] **55**. 163; A. **105**. 91; **113**. 28) durch Ueberführung von AgJ in AgCl

126,59; Stas (Stas-Aronstein, Unters. S. 196, 197) fand als Mittel aus zwei vollständigen Analysen des $AgJO_3$ und einer Bestimmung von Ag des $AgJO_3$ durch Reduktion mit SO_2 126,541, durch Wägung von Ag und des daraus erhaltenen AgJ (Stas-Aronstein S. 136) 126,535, durch Wägung des Ag und des J, die sich zu AgJ verbinden (ibid.) 126,540 und durch vollständige Synthese des AgJ (ibid.) 126,541 und 126,538. Meyer und Seubert (Meyer und Seubert, Die Atomgew. der Elem. Leipzig 1883) berechnen 126,54 für H = 1 und 7,9284 für O = 1, van der Plaats 126,857 $\pm$ 0,01, Clarke (Phil. Mag. [5] **12**. 101) 126,848 für O = 16.

Das MG. des J in Dampfform entspricht, wie oben angegeben, bei T. bis 764° einem Mol. von 2 At. J; über diese T. hinaus beginnt Dissociation, die bei 1700° vollständig ist; das J existirt dann nur mehr in At.

Bezüglich der Grösse der in Lsgn. enthaltenen Mol. weichen die Angaben der einzelnen Beobachter von einander ab. Durch Bestimmungen nach Raoult's Methode in verd. Benzollsgn. erhielten Paternò und Nasini (B. **1888**. 2155) Zahlen, die auf J_2 hinweisen, in Eisessiglsgn. wurden Werthe zwischen J_2 und J_1 erhalten. Beckmann (O. 5. 76) bestimmte aus Beobachtungen über die Sied.-Erhöhung, welche Schwefelkohlenstoff- und Ae.-Lsgn. zeigen, das MG. gelösten J zu J_2. Loeb (O. 2. 606) erhielt Zahlen, die in der braunen Ae.-Lsg. Mol. J_4, in der violetten Schwefelkohlenstofflsg. Mol. J_3 bis J_2 anzunehmen gestatten, und bringt die verschiedene Farbe der Lsgn. damit in Zusammenhang, eine Annahme, deren Richtigkeit Beckmann (l. c.) bestreitet. Gautier und Charpy (C. r. **110**. 189) finden nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung, dass Mol. von J_4 bis J_2 existiren; sie geben nämlich für Lsgn. in Ae. das MG. 507, in Methylbenzol 484 bis 490, in Benzol 330 bis 348, in Schwefelkohlenstoff 303; für J_4 beträgt die Zahl 508, für J_2 254. Wiedemann (P. A. [2] **41**. 299) schliesst aus dem Umstande, dass die violette Jodlsg. in Schwefelkohlenstoff im CO_2 Ae.-Brei braun wird, dagegen die braune Lsg. in Fettsäureestern bei 80° violett, dass die braunen Jodlsgn. grössere Mol. (J_4) enthalten als die violetten.

Für die ungleiche Grösse der in verschiedenen Lsgn. existirenden Mol. werden von Gautier und Charpy (C. r. **111**. 645) noch folgende Beobachtungen vorgebracht. Die braune Lsg. in Aceton gibt mit Hg zusammengebracht zuerst in Lsg. gehendes HgJ_2, das durch den Ueberschuss von Hg in Hg_2J_2 verwandelt wird; eine violette Jodlsg. liefert sofort Hg_2J_2. Eine braune Jodlsg. gibt mit Bleiamalgam PbJ_2, so lange noch eine Spur von Pb vorhanden ist; die violette Lsg. in Schwefelkohlenstoff gibt mit Bleiamalgam sofort Hg_2J_2; eine Lsg., deren Farbe zwischen violett und braun ist, gibt mit Bleiamalgam sowohl Hg_2J_2, als auch PbJ_2. Nach Schultz-Sellack (P. A. **140**. 334) enthalten diejenigen Lsgn., welche die Farbe des Joddampfes zeigen, das sind Lsgn. in Schwefelkohlenstoff, Phosphortrichlorid, Zinnchlorid, gasförmiges J, die Lsgn. in H_2O, Alk., Ae., welche die braunrothe Farbe des J in dünnen Schichten besitzen, festes J gelöst.

Werthigkeit. Die W. des J wird von vielen Chemikern = 1 gesetzt; andere nehmen einen weitgehenden Wechsel der Valenz an und

betrachten das J. in seinen verschiedenen Verbindungen als 1-, 3- 5- und 7-werthig (vergl. die Sauerstoffverbindungen).

Der Geruch des J ist eigenthümlich. Er wird von Einigen mit dem des Cl oder des Cl_2O, von Anderen mit dem des S_2Cl_2, wohl auch der Osmiumsäure verglichen. Joddampf greift die Schleimhäute der Athmungsorgane und der Augen heftig an und bewirkt Husten, Schnupfen, Funkensehen, Augenthränen, Kopfschmerz, Schwindel. Die Epidermis wird von geringeren Jodmengen vorübergehend braun gefärbt, von grösseren zur Entzündung und Blasenbildung gebracht. Innerlich genommen wirkt J in Dosen von 3 bis 4 g tödtlich.

Chemisches Verhalten. J ist — zwar bei Weitem weniger als Cl und Br — immerhin ein sehr reaktives Element. Es verbindet sich mit H nur im statu nascendi oder bei hoher T., mit O direkt nur unter dem Einflusse des elektrischen Effluviums (Ogier, siehe weiter unten), wird von O_3 zu Jodoxyden oxydirt (siehe bei O_3). Starke Oxydationsmittel wie HNO_3 wandeln J in Jodsäure um. Aus den Sauerstoffsäuren des Cl und Br sowie aus deren Salzen verdrängt es die Halogene, mit Cl, Br, S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, B, Si, Sn, und den meisten Metallen verbindet es sich direkt theils ohne, theils unter Mitwirkung des H_2O, zum Theile unter stürmischen Reaktionserscheinungen. Bei Gegenwart von H_2O und leicht oxydabeln Verbindungen wirkt es als Oxydationsmittel. Wasserstoffverbindungen entzieht es in vielen Fällen H, so dem H_2S unter Bildung von S, dem NH_3 unter Bildung von Jodstickstoff, organischen Verbindungen bei Gegenwart von Metalloxyden, die den gleichzeitig entstehenden HJ leicht zu binden vermögen oder bei höherer T. (siehe Darstellung von HJ). Mit ungesättigten Verbindungen wie Aethylen, Allylverbindungen u. s. w. geht es additionelle Verbindungen ein, ebenso mit den Jodiden der meisten Metalle und Stickstoffbasen, wodurch Perjodide entstehen, deren additionell gebundenes J indess leicht abspaltbar ist. Die Jodide der elektronegativen Elemente werden durch H_2O leicht zersetzt, die Jodide der Metalle nicht immer und dann schwieriger. Weiteres über Metalljodide siehe bei HJ. Eiweiss sowie viele Alkaloide werden durch Jodlsgn. gefällt.

Stärke wird durch freies J intensiv blau gefärbt und ist desshalb ein empfindliches Reagens zum Nachweise selbst sehr geringer Mengen von J. Diese Färbung ist nur in der Kälte beständig, in der Wärme verschwindet sie. Dabei entweicht nach A. Vogel (N. Rep. Pharm. 25. 565) J; doch enthält der Rückstand selbst nach dem Abdampfen bis zur Trockne noch J. Wird nur kurze Zeit erw., so erscheint die Blaufärbung besonders in verd. Lsg. beim Abkühlen wieder. Pellet (Monit. scient. [3] 7. 988) betrachtet die Jodstärke als eine den Jodiden von Hg und Ag analoge Verbindung, da sie in überschüssigem KJ und lösl. Stärke lösl. ist. Nach Bondonneau (Bl. [2] 28. 452) soll ihr, vom H_2O abgesehen, die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_2J$ zukommen. Tomlinson (Pil. Mag. [5] 20. 168) hat nachgewiesen, dass die Entfärbung von Jodstärke durch Erw., wie auch durch Eiweiss bei verschiedenen Stärkesorten verschieden verläuft, und würde diess für die Existenz verschiedener Jodstärken sprechen. In neuester Zeit hat Mylius (B. 20. 683) für die Jodstärke die Formel einer Doppel-

verbindung $(C_{24}H_{40}O_{20}.J)_4$, RJ gegeben, in welcher R durch H, K oder Na ersetzt sein kann, in welchen Fällen lösl. Verbindungen entstehen, während unlösl. Verbindungen sich bilden, wenn R = Zn oder Ba ist. Die bei der Prüfung von KJ mit verd. H_2SO_4 und Stärke entstehende violette Jodstärke ist nach Beckurts und Freytag (Ch. C. **1886**. 374) eine Verbindung von Chlorjod resp. Bromjod mit Stärke und verdankt ihre Bildung einem Gehalte des KJ an Chlorat resp. Bromat.

Die für die chemische Natur der Vereinigung von J und Stärke gelieferten Beweise sind nicht so zwingender Art, dass die früher vielfach vertretene Ansicht, dass nur eine physikalische Erscheinung vorliege (vergl. Personne, C. r. **74**. 617 und Duclaux, ib. 533), ganz zurückzuweisen wäre.

Nach Damour (C. r. **43**. 976; J. **1856**. 485) wird basisch essigsaures Lanthan, nach Mylius (l. c.) Cholsäure durch freies J, letztere bei Gegenwart von HJ oder Substanzen, die zur Bildung von HJ Anlass geben, gebläut. Die blaue Jodcholsäure $(C_{24}H_{40}O_5.J)_4.RJ$ ist nach Mylius der Jodstärke analog zusammengesetzt und zeigt ähnliche Dissociationserscheinungen.

Erkennung. Freies J ist leicht kenntlich an seinem Geruche, der braunen Farbe, der Violettfärbung der Lsgn. in $CHCl_3$ oder CS_2, den violetten Dämpfen beim Erhitzen, der blauen Färbung, die es der Stärke ertheilt. Die Stärkereaktion, an sich ungemein empfindlich, wird durch Gegenwart von JCl, KJ, $MgSO_4$, Alaun, Quecksilbersalzen und vielen organischen Verbindungen, wie: Resorcin, Orcin, Phloroglucin, Eiweiss, Alkohol beeinträchtigt oder ganz verhindert. Reine wässerige Jodlsg. bläut Stärke nur bei Gegenwart von freien Säuren (Schönbein, Goppelsröder, P. A. **119**. 57; J. **1863**. 670; Lenssen und Löwenthal, Guichard, Bl. **5**. 115; J. **1863**. 569; Hlasiwetz, J. **1867**. 161). Reduzirende Substanzen hindern den Eintritt der Blaufärbung. An H oder Metalle gebundenes J wird an den aufgezählten Eigenschaften erkannt, nachdem es aus diesen Verbindungen durch salpetrige Säure, CrO_3, Fe_2Cl_6 und andere ähnlich wirkende Oxydationsmittel oder durch Chlorwasser unter Vermeidung eines Ueberschusses, der JCl bilden würde, in Freiheit gesetzt worden ist. Namentlich die CS_2-Färbung wird in dieser Weise zur Erkennung selbst kleiner Mengen gebundenen J oft benutzt. Zur Erkennung lösl. Jodide dienen ferner: die Bildung von gelbem in NH_3 sowohl wie HNO_3 unlösl. AgJ, von unlösl. braunem PdJ_2, von rothem in H_2O unlösl. in überschüssigen $HgCl_2$ oder im lösl. Jodide lösl. HgJ_2, von in H_2O wlösl. gelbem PbJ_2 und TlJ auf Zusatz von Lsgn. der entsprechendem Metallsalze, sowie von schmutzig weissem unlösl. Cu_2J_2 auf Zusatz von $CuSO_4$ und $FeSO_4$. Unlösl. Jodide lassen, mit Zn oder Fe und H_2O zusammengebracht oder mit Alkalikarbonat geschmolzen, das J in die lösl. Form von ZnJ_2, FeJ_2 bezw. Alkalijodid übergehen, in der es dann, wie oben beschrieben, nachgewiesen werden kann. Nachweis des J in den Jodsauerstoffsäuren siehe bei diesen.

Anwendungen. Freies J benutzt man in Form der Jodtinktur als gelindes Aetzmittel, KJ, NaJ als hauptsächlich auf Drüsenorgane wirkende und die Resorption fördernde Verbindungen, Jodoform, Jod-

pyrrol, Jodphenolsulfonsäure, jodirtes Thymol unter den Namen Jodol, Sozojodol, Aristol als Antiseptica in der Medizin, AgJ, CdJ_2, KJ in der Photographie, organische Jodide in der modernen Farbentechnik, endlich freies J und zahlreiche Jodverbindungen in der wissenschaftlichen Chemie.

Jod und Wasserstoff.

Jodwasserstoff.

Hydrojod, Hydrojodsäure.

HJ; MG. 127,54; 100 Thle. enthalten 99,22 J und 0,78 H.

Geschichtliches. HJ wurde von Clément und Désormes 1813 entdeckt.

Darstellung und Bildungsweisen. Nach der für HCl anwendbaren Methode, d. i. durch Zerlegung von Jodiden mit H_2SO_4, gelingt die Darstellung nicht, da der leicht zersetzliche HJ auf konz. H_2SO_4 energisch reduzirend wirkt: $2HJ + H_2SO_4 = J_2 + SO_2 + 2H_2O$ oder sogar $6HJ + SO_2 = H_2S + 2H_2O + 3J_2$.

1. H und J verbinden sich bei gewöhnlicher T. auch unter dem Einflusse von in anderen Fällen chemisch wirksamen Lichtstrahlen nicht. Lässt man nach Gay-Lussac ein Gemenge von Joddämpfen und H durch eine glühende Porzellanröhre oder nach Corenwinder (A. ch. [3] **30**. 242 und [3] **34**. 77) über auf 300 bis 400° erh. Pt-Schwamm streichen, so erfolgt theilweise wenigstens die Verbindung der beiden Elemente. Nach Merz und Holzmann (B. **22**. 867) verbinden sich bei beginnender Rothglut 17% des J, bei mässiger Rothglut 78 bis 79% und bei noch höherer T. bis ca. 82% mit H. Wahrscheinlich gehen Bildung von HJ und Dissociation desselben neben einander vor sich; eine vollständige Umwandlung des angewendeten J in HJ gelingt nicht. Leitet man das Gemenge von Joddampf und H durch eine kurze glühende Röhre, und hält das unverbunden entweichende J durch Baumwolle zurück, so ist der austretende HJ wie auch seine Lsg. in H_2O farblos, somit frei von J.

2. Zersetzung des PJ_3 durch H_2O oder Einwirkung von P und J auf H_2O: $PJ_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HJ$. Da bei dieser Zersetzung noch andere Prozesse nebenher sich abspielen und ausser HJ auch PH_3 und Jodphosphonium, PH_4J, entstehen, so ist es besser, wie auch wieder von L. Meyer (B. **1887**. 3381) empfohlen worden ist, eine grössere Menge von J, als in obiger Gleichung vorkommt, anzuwenden: $P + 5J + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HJ$.

Bannow (B. **1874**. 1498) bringt 1 Thl. rothen P in einen Kolben oder eine tubulirte Retorte, und lässt aus einem Tropftrichter eine Lsg. von ca. 10 Thln. J in 5 Thln. wässeriger HJ (SG. 1,7) zutropfen. Anfangs findet Entwickelung von HJ statt, ohne dass man zu erwärmen braucht; doch ist dies nothwendig, sobald die ganze Menge Jodlsg.

eingebracht ist. Wird zu bald mit dem Erwärmen begonnen, so erfolgt die Bildung von Jodphosphonium, das in glänzenden Krystallen in dem Entwickelungsgefässe sublimirt. Zum Trocknen des Gases verwendet man am besten Jodcalcium, eventuell Phosphorpentoxyd. Nach Kolbe (J. pr. [2] **15.** 172) soll man in einem mit CO_2 gefüllten Kolben aus 10 Thln. J und 1 Thl. getrocknetem gewöhnlichen P, den man zu dem J in kleinen Stücken bringt, vorerst Jodphosphor PJ_3 machen und durch Umschwenken den kleinen Ueberschuss von unverbundenem P gleichmässig darin vertheilen. Sobald der Jodphosphor beim Abkühlen zu einer dunkeln Masse erstarrt ist, benetzt man ihn mit wenig H_2O und erwärmt gelinde. Es erfolgt sodann die Bildung von gasförmigem HJ, nebenher auch die von Jodphosphonium. Kolbe erklärte diese Methode für die einzig brauchbare. Die Darstellung des Jodphosphors kann auch in einer Lsg. von CS_2 erfolgen, derart, dass nach Rieckher (Ch. C. **1863.** 207) in 32 Thln. CS_2 4 Thln. gewöhnlichen P gelöst, sodann 32 Thln. J zugesetzt werden und durch Abdestilliren des CS_2 im Wasserbade zunächst rother kryst. Jodphosphor gewonnen wird, der auf Zusatz von wenig H_2O anfangs von selbst, späterhin bei mässigem Erwärmen HJ entwickelt. Auch eine Lsg. von J in KJ entwickelt, mit P erw., HJ.

L. Meyer (l. c.) empfiehlt 100 Thle. J in eine aufwärts gerichtete tubulirte Retorte zu bringen, das J mit 10 Thln. H_2O zu durchfeuchten, und 5 Thln. rothen P, der mit 10 Thln. H_2O zu einem Brei angerührt wurde, aus einem mit eingeschliffenem Glasstabe geschlossenen Tropftrichter, der in den Tubus der Retorte eingesetzt ist, allmählich zu dem J zutreten zu lassen. Das Erwärmen ist anfangs unnöthig, weiterhin, wenn die Entwickelung des Gases nachlässt, wird gelinde erwärmt. Das mit HJ sich verflüchtigende J setzt sich im Retortenhalse an; das Gas wird mit wenig, in einem U-Rohre befindlichen H_2O gewaschen, dadurch von den Resten von J befreit. Die in der Retorte zurückbleibende wässerige Säure wird schliesslich unter Zusatz einer kleinen Menge von P dest. Die Ausbeute beträgt bei Anwendung von 20 Thln. H_2O 74,4 gasförmigen HJ und 23,7 dest. Säure; bei Anwendung von 35 Thln. H_2O erhält man 47,5 gasförmigen HJ und 37,5 dest. Säure. Millon (J. Pharm. **28.** 299) erw. 1 Thl. P, 14 Thle. KJ, 20 Thle. J und etwas H_2O; Roscoe hält 1,5 Thle. P für besser. Die unter 2. angeführten Methoden sind in den Laboratorien am gebräuchlichsten und ist namentlich die Meyer'sche Vorschrift sehr empfehlenswerth.

3. Nach Bruylants (B. **1874.** 2059) werden 60 g Copaivaöl an einem Rückflusskühler erwärmt, sodann 20 g J unter weiterem Erwärmen eingetragen und gelöst. Durch stärkeres Erhitzen erfolgt die Entwickelung von HJ; sobald dieselbe nachlässt, wird der Kolbeninhalt erkalten gelassen, neuerlich J eingetragen, aufs neue erh. und so fort, bis 150 g J verbraucht sind. Die Ausbeute beträgt 140 bis 150 g HJ. Auf ganz ähnliche Weise vollzieht sich die von Étard und Moissan (Bl. [2] **34.** 69) empfohlene Darstellung, bei der statt Copaivaöl Kolophonium benutzt wird.

4. Nach Mène (C. r. **28.** 478) eignet sich auch die Umsetzung von Sulfiten mit J bei Gegenwart von H_2O zur Darstellung von HJ: $Na_2SO_3 + J_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HJ$. Als passende Mengen werden empfohlen: 4,5 Thle. Natriumsulfit, 3 Thle. J und 1 Thl. H_2O, die in einem Glaskolben mässig zu erwärmen sind. Nach Gladstone (J. pr. **49.** 44)

kann auch Natriumthiosulfat benutzt werden: $Na_2S_2O_3 + J_2 + H_2O = Na_2SO_4 + S + 2HJ$. Er schreibt 5 Thle. befeuchtetes Thiosulfat auf 4 Thle. J vor.

5. 4 Thle. Calciumhypophosphit werden mit 1 Thl. H_2O und 5 Thln. J erw. (Mène l. c.): $Ca(H_2PO_2)_2 + 4H_2O + 4J_2 = Ca(H_2PO_4)_2 + 8HJ$.

Die nachstehenden Bildungsweisen sind zur Darstellung von Jodwasserstoffgas nicht geeignet: Einwirkung von J auf H_2S bei Gegenwart von H_2O (siehe bei wässeriger HJ) und Einwirkung von J auf andere H-Verbindungen wie PH_3, NH_3, H_2O; H_2O bildet nur im Licht und auch da nur sehr wenig HJ (siehe S. 557); mehr entsteht, wenn gleichzeitig oxydable Körper zugegen sind, die den O des H_2O aufzunehmen vermögen: SO_2, As_2O_3, P u. s. w.

Eigenschaften. HJ ist bei gewöhnlicher T. und normalem Drucke ein farbloses Gas, das stark sauer schmeckt und riecht; wie HCl bildet es beim Zusammenkommen mit feuchter Luft weisse Nebel. SG. nach Thomsen 4,3757, nach Gay-Lussac 4,4429, ber. 4,4173. Der 1000fache Ueberschuss des Brechungsindex über 1, bezogen auf Luft, beträgt nach Mascart (C. r. **86**. 321) 3,10, das Verhältniss der beiden spez. Wärmen nach Strecker (P. A. [2] **17**. 85) 1,40. HJ-Gas wurde von Faraday durch die Kälte des im Vakuum befindlichen CO_2-Ae.-Breis ohne Kompression und auch bei mässiger Abkühlung unter gleichzeitiger Kompression verflüss. Das Gas ist nach Faraday (P. A. **73**. 276) in atmosphärischer Luft diamagnetisch. Die Tension von flüss. HJ ist bei $-17,8^0$ gleich 2 Atm., bei 0^0 gleich 4 Atm., bei $+15,5^0$ gleich 5,8 Atm.; bei -55^0 wird es fest und bildet eine eisähnliche, rissige Masse (Faraday, A. **56**. 154). Kemp (Phil. Mag. **7**. 444) verflüssigte das Gas, indem er dasselbe im zugeschmolzenen **M**-förmigen Rohre durch Wechselwirkung von wenig Wasser und jener gelbbraunen Flüss. entwickelte, die durch Vereinigung von J mit Wasserstoffpolysulfid entsteht. Flüss. HJ ist nach Kemp ein gelbliches Liquidum, das nach Faraday Cu, Hg, Fette und Harze angreift. Flüss. HJ leitet den galvanischen Strom nur sehr wenig (Bleekrode, P. A. [2] **3**. 161) oder gar nicht (Hittorf, ibid. [2] **4**. 374). Die Dichte des flüss. HJ bei 12^0 ist 2,270; der Brechungsindex bei $16,5^0$ 1,466 für den Strahl D. (Bleekrode, R. **4**. 79).

Von Holzkohle wird HJ beträchtlich absorbirt und sättigt sich 1 ccm Kohle im Gewichte von 1,57 g unter Entwickelung von 173 cal., d. i. pro Mol. 22000 cal. (Favre, A. ch. [5] **1**. 209). In Uebereinstimmung mit seinen andern thermochemischen Beobachtungen fand Berthelot (C. r. **87**. 619), dass HJ nicht bloss mit Ba, Fe, Zn, Cd, Sn, sondern auch mit Hg, Cu, Ag, Pb in Reaktion tritt. Trockenes SO_2 gibt nach Dumas mit HJ S und J: $SO_2 + 4HJ = S + 2H_2O + 2J_2$; auch durch H_2SO_4 wird HJ unter Bildung von J sofort zersetzt.

In H_2O ist HJ sehr reichlich lösl.; bei 10^0 absorbirt 1 Vol. H_2O ungefähr 450 Vol. HJ; 1 Mol. HJ entwickelt dabei +19207 cal. (Thomsen, Therm. Unters. 2. Bd. 36). Die Bildungswärme in wässeriger Lsg. ist für (H, J, Aq) = 13171 cal. (Thomson l. c.). Für die Verdünnungswärme hat Thomsen (Therm. Unters. 3. Bd. 76) folgende Werthe ermittelt:

n	$(HJ . nH_2O, [300-n] H_2O)$	(HJ, nH_2O)
2	6670 cal.	12540 cal.
3	4400	14810
5	1830	17380
10	630	18580
20	220	18990
50	70	19140
100	30	19180
500	—	19210

Die zweite Spalte enthält die Verdünnungswärmen für HJ-Lsgn., die bereits nMol. H_2O enthalten, mit (300 — n) Mol. H_2O; die dritte Spalte die Absorptionswärme des gasförmigen HJ für H_2O-Mengen von 2 bis 500 Mol. Die letztere Grösse haben Berthelot und Longuinine (C. r. **76**. 679) für 700 Mol. H_2O zu 19570 cal., Favre und Silbermann zu 18900 cal. bestimmt. Setzt man zu HJ, die auf 1 Mol. HJ nMol. H_2O enthält, 100 bis 250 Mol. H_2O zu, so ist nach Berthelot (l. c.) die entwickelte Wärme $q = \frac{11740}{n} - 500$ cal., und gilt die Formel für Werthe von n bis 20, darüber hinaus sind 500 cal. wegzulassen.

Ein *Hydrat* von bestimmter Zusammensetzung (vergl. Darstellung der wässerigen Säure) scheint zu existiren; wenigstens schliesst Berthelot aus seinen thermo-chemischen Beobachtungen auf ein solches. Die Zusammensetzung liegt zwischen den Formeln $HJ + 4H_2O$ (C. r. **76**. 741) und $HJ + 3H_2O$ (C. r. **86**. 279); letztere Formel gibt die Zusammensetzung der möglichst gesättigten Lsg.; diese Lsg. wird bei -30^0 nicht fest. Das Mol.-Vol. einer Lsg., die auf 1 Mol. HJ n Mol. H_2O enthält, ist nach Berthelot (C. r. **76**. 679) $V = 18n + 3{,}55$.

Zur Darstellung einer *wässerigen Lsg. von HJ* benutzt man zumeist die Umsetzung des J mit H_2S bei Gegenwart von H_2O: $H_2S + J_2 = 2HJ + S$; grösste auf diesem Wege erreichbare Konzentration: 1 Mol. HJ für 7 Mol. H_2O (Berthelot, C. r. **76**. 741; Naumann, J. **1869**. 105); die Flüss. besitzt dann SG. 1,56, und hört bei dieser Konzentration jede weitere Einwirkung von J auf H_2S auf. Der beim Einleiten von H_2S zu dem in H_2O erst nur suspendirten, später in dem gebildeten HJ gelösten J sich ausscheidende S wird durch Filtr. beseitigt, sobald durch starkes Schütteln und längeres Stehenlassen der fein vertheilte S sich zu grösseren Flocken vereinigt hat. Wird in solche HJ aus Jodphosphor und H_2O entwickelter gasförmiger HJ bei 0^0 eingeleitet, so gelingt es nach de Luynes (A. ch. [4] **2**. 385), das SG. der Lsg. bis 1,99 bis 2,0 zu steigern — rauchende Jodwasserstoffsäure. Auch durch Einwirkung von J und amorphem P bei Gegenwart einer genügenden Menge H_2O und darauffolgende Dest. wird oft wässerige HJ dargestellt.

Zur Darstellung einer wässerigen HJ ohne Dest. hat Stevenson (Ch. N. **36**. 201) vorgeschlagen, durch Einwirkung von J (3 Thl.) auf eine Lsg. von Aetzbaryt (2 Thle.) in kochendem H_2O (4 Thle.) zunächst lösl. Baryumjodid neben unlösl. Baryumjodat darzustellen, das Jodid

mit H_2SO_4 zu zersetzen, und das Baryumsulfat schliesslich durch Filtr. zu beseitigen. Man kann auch HJ-Gas, nach einer der auf S. 551 bis 553 genannten Methoden dargestellt, in H_2O einleiten.

Rauchende Säure gibt bei mässigem Erwärmen beträchtliche Mengen HJ ab. Wird rauchende Säure dest., so entweicht so lange HJ, bis nach Roscoe (A. **116**. 217) der Gehalt an HJ nur mehr 57% beträgt; bei einem Drucke von 774 mm zeigt dann die rückständige Säure den konstanten Sied. 127^0 und geht beim Dest. unverändert über. Die aus J und H_2S bereitete verd. Säure entlässt beim Erwärmen zunächst nur H_2O, sie konz. sich, und sobald der Sied. bis 127^0 gestiegen ist, zeigt sie dieselbe Konz., wie die aus konz. Säure durch Abgabe von gasförmigem HJ entstandene Säure. In dieser Säure von konstantem Sied. vermuthet Berthelot auch ein bestimmtes Hydrat; doch ist die Zusammensetzung der Säure von dem Drucke abhängig (Roscoe, Soc. **13**. 146). Am nächsten stimmt die Formel $HJ + 4{,}7 H_2O$ mit dem Prozentgehalte der dest. Säure überein.

Ueber das SG. wässeriger HJ sind folgende Tabellen bekannt:

Tabelle von Topsoë (B. **1870**. 402).

T.	SG.	% HJ	T.	SG.	% HJ
13,5	1,017	2,286	13,5	1,164	19,97
13,5	1,0524	7,019	13,8	1,191	22,63
13,5	1,077	10,15	13,8	1,225	25,86
13,0	1,095	12,21	13,5	1,2535	28,41
13,5	1,102	13,09	13,5	1,274	30,20
13,5	1,126	15,73	13,0	1,309	33,07

T.	D.	% HJ	T.	D.	% HJ
13,0	1,347	36,07	12,5	1,603	52,43
13,0	1,382	38,68	14,0	1,630	53,93
13,0	1,413	40,45	13,7	1,674	56,15
13,0	1,451	43,39	13,0	1,696	57,28
13,0	1,4865	45,71	12,5	1,703	57,42
13,0	1,528	48,22	13,7	1,706	57,64
13,5	1,542	49,13	12,0	1,708	57,74
13,0	1,5727	50,75			

Nach folgenden Bestimmungen des Gehaltes und der SG, die indess nicht in demselben Verhältnisse wachsen, hat Wright (Ch. N. **23**. 253) die nachstehende Tabelle berechnet. Es wurden gefunden:

Gehalt	51,9	47,2	39,2	30,3	18,5	5,9
SG.	1,708	1,551	1,442	1,297	1,175	1,053

und daraus berechnet für 15^0

% HJ	Dichte	% HJ	Dichte	% HJ	Dichte
5	1,045	25	1,239	45	1,533
10	1,091	30	1,296	50	1,650
15	1,138	35	1.361	52	1,700
20	1,187	40	1,438		

Nach Ostwald beträgt das molekulare Leitungsvermögen für Elektrizität (m) von wässeriger HJ, die 1 Gramm-Mol. in v Litern H_2O enthält:

v	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048	496
m	80,4	83,2	84,9	86,4	87,6	88,7	89,4	89,7	89,7	89,3	89,0	87,8

Nach Kohlrausch (Münch. Akad. Ber. 1875. 3. math. phys. Klasse 287) beträgt das 10^8fache Leitungsvermögen einer 5%igen wässerigen HJ bei 18°, bezogen auf das Leitungsvermögen des Hg bei 0° 1249, der Zuwachs des Leitungsvermögens derselben Lsg. für 1° zwischen 18° und 26° 0,0158.

Die wässerige Lsg. des HJ ist, frisch bereitet, farblos, schmeckt und reagirt stark sauer. Sie färbt sich, konz. oder verd., im Lichte oder im Dunkeln durch freiwerdendem J bald braun, nach Lemoine (C. r. 85. 144) nur infolge der Wirkung des Luftsauerstoffs: $2HJ + O = H_2O + J_2$; nimmt die Menge des ausgeschiedenen J zu, so kommt es zur Ausscheidung von festem J, das auf diesem Wege mitunter in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden kann. Nach Böttger (Jacobsen's chem.-techn. Repert. 1868. 1. 121) wird die gebräunte Säure durch Kupferdrehspähne entfärbt, ohne dass Cu_2J_2 in Lsg. geht. — Baup (J. Pharm. 9. 14) nimmt in der braunen Lsg. von J in HJ eine „hydrojodige Säure" d. i. ein Wasserstoffperjodid an. Das Verhältniss zwischen gelöstem J und HJ ist jedoch nicht konstant, sondern von der Menge des in der Lsg. vorhandenen Wassers abhängig. Wenn ein Wasserstoffperjodid existirt, so ist es jedenfalls leicht dissociirbar.

Die Bildungswärme des HJ beträgt nach Thomsen (Therm. Unters. 2. Bd. 35) —6036 cal. für die Bildung aus festem J, —436 cal. für die Bildung aus Joddampf bei 180°. Für die erstere Bildungsart hat Favre (C. r. 73. 971) aus elektrolytischen Versuchen die Zahl —4590 cal. abgeleitet. (Vergl. Favre und Silbermann, A. ch. [3] 37. 456).

Chemisches Verhalten. Durch Licht wird gasförmiger HJ nach Lemoine (C. r. 85. 144) nur ganz allmählich zersetzt; dabei zeigen die violetten Strahlen eine weit energischere Wirkung als die rothen (Lemoine, C. r. 93. 514). Energischer zersetzend wirken höhere T.; bei 180° beginnt die Zersetzung, nimmt bis 440° allmählich, von da ab bis 700° dagegen schnell zu (Lemoine, C. r. 85. 144). Die Dissociation wächst mit dem Drucke und wird durch Platinschwamm befördert (Hautefeuille). Durch O erfolgt gleichfalls Zerlegung; ein Gemenge von 4 Vol. HJ und 1 Vol. O verbrennt mit rother Flamme unter Bildung von freiem J und H_2O (Berthelot, C. r. 86. 87). Ein

Gemenge von HJ und O liefert, durch eine glühende Porzellanröhre geleitet, H_2O und J (Gay-Lussac). Hieraus erklärt es sich auch, warum H_2O und J weder bei 100°, noch bei 500° im Dunkeln auf einander einwirken (Berthelot l. c.). H_2O_2 gibt mit HJ H_2O und J (Thénard, siehe bei H_2O_2 S. 434). Nach Dumas setzen sich HJ und SO_2, beide als Gase, um nach: $SO_2 + 4HJ = S + 2J_2 + 2H_2O$. Nach Soubeiran (J. Pharm. **13**. 421) wirken die trockenen Gase nicht auf einander. Ueber die Wechselwirkung von HJ und konz. H_2SO_4 (Soubeiran l. c.) siehe S. 551. Mit Stickoxydul setzt sich HJ nach Austen (Am. **11**. 270) nach der Gleichung: $N_2O + 10HJ = 2NH_4J + H_2O + 4J_2$ um. Ueber trockenes chlorsaures Kalium geleitet, verbrennt HJ mit rother Flamme, und dabei scheidet sich J in Krystallen aus (Austen l. c.).

Die gasförmige HJ wird unter Abscheidung von J ferner zersetzt von: Cl und Br, welche, in genügender Menge vorhanden, auch JCl, JCl_3 und BrJ bilden (Gay-Lussac, Balard), S und Se unter gleichzeitiger Bildung von H_2S und H_2Se (Hautefeuille, Bl. [2] **7**. 198; J. **1867**. 172), die Sauerstoffsäuren des Cl und des J (Balard), Ferrisalze (Gay-Lussac), Metallhyperoxyde, Metallsäuren und deren Verbindungen. Folgende Cl-Verbindungen tauschen in Wechselwirkung mit HJ ihr Cl gegen J aus: S_2Cl_2, PCl_3, $SbCl_3$ bei gewöhnlicher, NH_4Cl, $SiCl_4$, $TiCl_4$ und viele Metallchloride bei höherer T. (Hautefeuille). Wässerige HJ wird von den meisten der angeführten Substanzen, wenn auch schwieriger, in gleicher Weise verändert, AgCl wird durch wässerige Säure unter Erwärmung in AgJ umgewandelt, Sainte-Claire Deville (C. r. **42**. 894; J. **1856**. 412). SO_2 und HJ, in wässeriger Lsg. zusammengebracht, bilden eine gelbe Flüss., die sich beim Stehen in offenen Gefässen von oben her entfärbt und nach längerer Zeit S ausscheidet. Die Intensität der Färbung hängt von der Konzentration der beiden Lsgn. ab. Die entfärbte Flüss. wird durch H_2SO_3 wieder gelb. Nach Menke (Ch. N. **39**. 19) sind diese Erscheinungen durch die Bildung eines leicht zersetzlichen Schwefeljodids hervorgerufen: $8HJ + 2SO_2 = 4H_2O + 3J_2 + S_2J_2$.

HJ ist einbasisch. Die Avidität der $HNO_3 = 1$ gesetzt, ist nach Thomsen (Thermochem. Unters. 1. Bd. 157) die der HJ = 0,79; bei der Neutralisation durch NaOH werden nach Thomsen (ibid. 155) 13676 cal. entwickelt. Der Geschwindigkeitskoeffizient für die Zerlegung von Methylacetat durch HJ beträgt 0,963, wenn der der HCl = 1 gesetzt wird, der Geschwindigkeitskoeffizient für die Lsg. von Weinstein durch HJ 0,94, wenn der der $HNO_3 = 1$ gesetzt wird (Ostwald, J. pr. [2] **29**. 49, 52).

Die Jodverbindungen der Elemente sind zum Theile schon auf S. 549 und 550 charakterisirt worden. Die Jodide der Metalle, die auch als Salze der HJ aufgefasst werden können, sind fest, theils krystallisirt, theils amorph, die krystallisirten mit den entsprechenden Chloriden und Bromiden isomorph. Unlösl. in H_2O oder wlösl. sind nur AgJ, Hg_2J_2, Cu_2J_2, PdJ_2, HgJ_2, PbJ_2, TlJ. Die Metalljodide bilden leicht untereinander und mit anderen Salzen Doppelverbindungen. Die Doppelsalze, die aus der Vereinigung von unlösl. mit lösl. Jodiden hervorgehen, sind in Wasser oder wenigstens in einer Lsg. des lösl. Jodids lösl. (Jörgensen, J. pr. [2] **6**. 82; Field, D. **160**. 288; Tommasi,

C. r. **74**. 125; Lea, J. **1874**. 292). Lösl. Metalljodide sind — wenn auch in loserer Form — befähigt, Jod zu Perjodiden zu binden, die schon unter dem Einflusse des H_2O mehr oder weniger dissociiren (Schaer, J. **1872**. 161; Guyard, Bl. **31**. 297; Baudrimont, J. **1860**. 94; Dossios, Z. **12**. 379; Jörgensen, J. pr. [2] **2**. 347). Die Jodverbindungen jener Metalle, die sich mit Cl und Br in mehreren Verhältnissen vereinigen, sind weniger mannigfaltig als die Chloride und Bromide derselben. So existirt nur ein Eisen-, ein Kupferjodür, hingegen allerdings zwei Jodverbindungen des Hg. Die meisten lösl. Metalljodide bleiben in ihren Lsgn. scheinbar unzersetzt. Ausnahmen bilden die Jodverbindungen des Sb, Bi, Tl, Sn, die durch H_2O theils in die entsprechenden Oxyde, theils in Oxyjodide übergeführt werden. Bei Luftabschluss erh. bleiben bis auf die des Pt, Au, Pd, welche in Metall und J zerfallen, die meisten Jodide unzersetzt. Theilweise sind sie leichter flüchtig als die entsprechenden Cl- und Br-Verbindungen, so die Alkalijodide, theilweise weniger (Bunsen, A. **138**. 264; Carnelley und Carleton-Williams, B. **1880**. 817). Die Lsgn. der Jodide zeigen die bei Erkennung des J beschriebenen Reaktionen.

Anwendung. HJ wird, meist in konz. wässeriger Lsg., in der wissenschaftlichen Chemie als Reduktionsmittel und zur Darstellung von Jodiden benutzt.

Jod und Sauerstoff.

Bis jetzt sind mit Sicherheit nur die beiden sauerstoffreichsten Verbindungen: die Jodsäure HJO_3 und ihr Anhydrid J_2O_5 sowie die Ueberjodsäure HJO_4, $2H_2O$ bekannt. Zweifelhaft ist die Existenz der unterjodigen Säure HJO, bezw. ihrer Salze, sowie eines Jodtrioxydes J_2O_3 und Jodtetroxydes J_2O_4, Sementini's (Schw. **41**. 158; **49**. 103; **65**. 453) durch Einwirkung von heissem O auf J entstehendes Jodoxyd ist nach Gmelin (Gmelin-Kraut **1872**. I. b. 288) sublimirtes in HJ gelöstes J.

Unterjodige Säure.

Oxyjodsäure HJO.

Durch Einwirkung einer alkoholischen Jodlsg. auf frisch gefälltes Quecksilberoxyd entsteht nach Köne (P. A. **66**. 302) und Lippmann (C. r. **63**; 968) eine lichtgelbe Flüss., die durch Filtration über Asbest oder Quecksilberoxyd von dem darin suspendirten Quecksilberoxyd befreit, Stärkelsg. nicht sofort bläut, somit nicht freies J enthält. Nach einiger Zeit tritt Blaufärbung der Stärke ein, und in der Flüss. finden sich Quecksilberjodid, Quecksilberjodat und freies J, die aus dem zuerst gebildeten Hypojodid nach: $HgO + 2J_2 + H_2O = HgJ_2 + 2HOJ$ und $5HJO = HJO_3 + 2H_2O + 2J_2$ entstanden sein sollen. Schönbein (J. pr. **84**. 385) beobachtete auch bei Einwirkung von in H_2O gelöstem J auf

wässerige Alkalilsg. die Bildung einer gelb gefärbten Flüss. von eigenthümlichem, safranartigem Geruche, welche Indigolsg. sowie die Lsg. eines unterchlorigsauren Salzes entfärbte und Stärkelsg. bläute. Nach einiger Zeit war die gelöste Verbindung unter Bildung von Jodat verschwunden; beim Kochen erfolgte die Zersetzung sofort. Ueber vermuthliche Bildung von KJO aus Jodstärke und KOH, vergl. Lenssen und Löwenthal (J. pr. **86**. 216; J. **1862**. 67). Berthelot (B. **1877**. 900) beobachtete beim Auflösen von J in verd. Kalilauge zunächst Erniedrigung, sodann Erhöhung der T., welche nach 4 bis 5 Minuten ein der Anfangs-T. ziemlich gleichkommendes Maximum erreicht. Die Wärmeabsorption schreibt Berthelot der Bildung des Hypojodides zu. Lunge und Schoch (B. **1882**. 1883) erhielten durch Einwirkung von J auf Kalkhydrat bei gewöhnlicher T. Jodkalk ($Ca[OJ]_2 + CaJ_2$) neben Jodcalcium und Calciumjodat. Gay-Lussac scheint aus J und in H_2O suspendirter MgO eine analoge Jodmagnesia erhalten zu haben.

Ueber vermuthliche Bildung von HJO aus Chlorjod und H_2O siehe Lenssen und Löwenthal (l. c.).

Jodtrioxyd J_2O_3 (?).

Eine ältere Beobachtung Sementini's, der bei der Dest. von J mit chlorsaurem Kalium dieses Oxyd erhalten haben wollte, wurde von Wöhler als irrig erwiesen, indem der erhaltene Körper nichts anderes als Chlorjod war. Bei der Einwirkung von O_3 auf J beobachtete Ogier (C. r. **85**. 957) die Bildung eines hellgelben sehr leichten Pulvers, das an der Luft zu einem Syrup zerfliesst, mit mehr H_2O zusammengebracht J und Jodsäure gibt, sich bei 125° bis 130° heftig in J und freien O unter Zurücklassung von wenig Jodsäure-Anhydrid zersetzt, und das Ogier für J_2O_3 hält. Nach einer spätern Mittheilung (C. r. **86**. 722) will Ogier durch Einwirkung des elektrischen Effluviums auf ein Gemenge von Joddampf und O in verschiedenen Zonen des Rohres, in dem er diese Einwirkung beobachtete, ausser Jodtrioxyd auch Tetroxyd, das als citronengelber Beschlag beschrieben wird, ferner Jodpentoxyd als glänzend weissen Körper, und ein Heptoxyd, vielleicht auch eine noch O-reichere Verbindung erhalten haben. Auch Schönbein beschreibt ein Produkt der Einwirkung von O_3 auf J als einen in der Kälte festen, gelblich weissen, flüchtigen Körper, vom Geruche des Chlorjods, der durch H_2O in J und HJO_3 zerfällt. Ueber ähnliche Beobachtungen haben Andrews und Tait berichtet (siehe O_3).

Jodtetroxyd.

Unterjodsäure J_2O_4.

Nach Millon (J. pr. **34**. 319 und 337) entsteht dieser Körper bei der Einwirkung von starker HNO_3 (SG. mindestens 1,486) auf fein zerriebenes, völlig trockenes J in der Kälte, am besten durch Zusammenreiben des J mit der zehn- bis zwölffachen Menge an Säure, und unter event. Erneuerung derselben, bis alles in ein gelbes voluminöses Pulver

verwandelt ist, das durch Absaugen der anhängenden Lauge auf einem Ziegelstein und nachheriges Trocknen über Kalk zunächst von der Säure befreit wird. Um gleichzeitig entstandenes Jodpentoxyd, sowie unoxydirt gebliebenes J zu entfernen, wird zuerst mit H_2O, sodann mit Alk. gewaschen. Dieselbe Substanz entsteht nach Millon auch bei der Einwirkung von rauchender H_2SO_4 auf Jodsäure. Kämmerer (J. pr. **83**. 65) erhielt den Körper aus dem primär entstehenden Produkte der Einwirkung von J auf HNO_3, der Nitrosojodsäure $J_2O_4(NO)_2$ durch Erhitzen im CO_2-Strom oder durch freiwillige Zersetzung dieser Säure über Kalk. Die Verbindung soll auch durch Einwirkung von H_2SO_4 auf HJO_3 entstehen (Millon).

Unterjodsäure wird als leichtes gelbes Pulver beschrieben, das bei gewöhnlicher T. in trockener, wie feuchter Luft veränderlich ist, bei 170° bis 180° in Jodsäureanhydrid und J zerfällt, von kaltem H_2O nicht gelöst, von kochendem aber in J und Jodsäure zersetzt wird. Mit warmer HNO_3 liefert sie Jodsäure und J; von heisser H_2SO_4 wird sie gelöst, und beim Abkühlen kryst. eine Verbindung $J_2O_4 + 2H_2SO_4$ aus. Durch HCl wird sie unter Entwickelung von Cl und Bildung von Chlorjod zersetzt; wässerige Lsgn. der Alkalien liefern damit jodsaure Salze; alkoholische Lsgn. der Alkalien geben äusserst leicht zersetzliche ziegelrothe Verbindungen, über die nichts Sicheres bekannt ist.

Eine von Millon (J. pr. **34**. 336) beschriebene Verbindung $J_{10}O_{19}$, Jodunterjodsäure genannt, wie die von Kämmerer (J. pr. **83**. 81) als Jodojodsäure bezeichnete Substanz J_3O_{13} sind höchst wahrscheinlich keine reinen Verbindungen, sondern Gemenge gewesen. Vergl. Ditte (C. r. **70**. 621.)

Jodpentoxyd.

Jodsäureanhydrid.

J_2O_5; MG. 332,88; 100 Thle. enthalten 76,037 J, 23,97 O.

J_2O_5 entsteht nicht aus den Elementen, auch nicht, wenn dampfförmiges J mit O gemengt über erh. Pt-Schwamm geleitet wird (Wehsarg, B. **1884**. 2896). Es wird gebildet, wenn man Chlormonoxyd, gasförmig oder in Chlorkohlenstoff CCl_4 gelöst, auf Chlorjod einwirken lässt, nach: $5Cl_2O + 2JCl_3 = J_2O_5 + 8Cl_2$ (Basset und Fielding, Ch. N. **54**. 205). Wird gewöhnlich aus Jodsäure HJO_3 durch Erh. auf 170° dargestellt. Endlich entsteht es durch Einwirkung von H_2SO_4 auf HJO_3 (Rammelsberg, P. A. **46**. 154; **62**. 416).

Jodpentoxyd ist ein weisses Pulver, leichtlösl. in H_2O und damit Jodsäure bildend, unlösl. in Ae., Schwefelkohlenstoff, Chloroform und flüchtigen Kohlenwasserstoffen. SG. bei 0° 4,487 (Ditte, A. ch. [4] **21**. 52); bei 9° 4,7987 (Kämmerer, P. A. **138**. 390); nach Filhol (Gmelin, 6. Aufl. I. [2] 295) nur 4,250. Der Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 und 51° ist 0,000066 (Ditte l. c.).

Die Bildungswärme bei Entstehung aus den Elementen würde rechnungsgemäss sein: $(J_2, O_5) + 45029$ cal. (Thomsen, Therm. Unters. 1. Bd. 164), $(J_2, O_5) + 46800$ cal. (Berthelot, C. r. **84**. 1408).

J_2O_5 wird von H bis 300° nicht verändert, liefert mit HJ J und H_2O, mit S SO_2 und SO_3, mit HCl JCl_3 und H_2O, mit NH_3 H_2O, N und J, mit CO in der Wärme CO_2 und J (Ditte l. c.), lässt NO unverändert (Kämmerer l. c.), verpufft beim Erwärmen mit S, C, organischen Substanzen und feinvertheilten oxydabeln Metallen. Das Jodpentoxyd zerfällt bei 300° im Momente des Schmelzens in die beiden Elemente. Mit SO_3 vereinigt es sich zu einer kryst. Verbindung $J_2O_5.3SO_3$ (Weber, B. **20**. 86). Eine von Kämmerer (J. pr. **33**. 72) durch Einwirkung von SO_2 auf bis 100° erh. J_2O_5 erhaltene Substanz, die angeblich $SO_3 + 5J_2O_5$ sein sollte, existirt nach Ditte (C. r. **70**. 621) nicht, sondern bei der Einwirkung der beiden Körper auf einander entstehen nur J und SO_3.

Nitrosojodsäure. Mit diesem Namen wäre eine von Millon (J. pr. **34**. 316) als Nitrojodsäure bezeichnete Verbindung zu belegen, die bei der Einwirkung des zehnfachen Gewichtes höchst konz. HNO_3 oder eines Gemisches von HNO_3 und konz. H_2SO_4 auf völlig trockenes J beim Zusammenreiben in der Kälte als voluminöses gelbes Pulver entsteht. Die Verbindung, die selbst durch Absaugen der Säure auf Ziegelsteinen über Kalk nicht trocken erhalten werden kann, besitzt nach Kämmerer (J. pr. **83**. 65) die Zusammensetzung $J_2O_4(NO)_2$, wäre somit ein Dinitrosoprodukt. Durch H_2O wird sie zersetzt nach: $5J_2O_4(NO)_2 + 5H_2O = 4J_2 + J_2O_5 + 10HNO_3$. Unter den Produkten der freiwilligen Zersetzung der über Kalk gestellten Substanz findet sich Unterjodsäure J_2O_4.

Beim Uebergang von J_2O_5 in Jodsäure durch Aufnahme von 1 Mol. H_2O werden nach Thomsen (Therm. Unters. 1. Bd. 164) für (J^2O^5, H_2O) 2540 cal. frei; bei Einwirkung einer grossen Menge H_2O dagegen für (J^2O^5, aq.) 1792 cal. gebunden; für den zweiten Vorgang hat Ditte (l. c.) die Wärmelsg. —1902,4 cal. gefunden.

Jodsäure.

Trioxyjodsäure.

HJO_3 oder $H_2J_2O_6$; MG. unbekannt; enthält in 100 Thln. 0,57 H, 72,14 J, 27,29 O.

Geschichtliches. HJO_3 wurde durch Oxydation von J mit ganz konz. HNO_3 zuerst von Conell erhalten (N. Ed. Phil. J. **10**. 93 und **337**. 11, 72; Schw. **62**. 493; N. Ed. Phil. J. **13**. 284).

Vorkommen. Als Calciumjodat $Ca(JO_3)_2$ im Meerwasser (Sonstadt, Ch. N. **25**. 196, 231, 241), als Kaliumjodat KJO_3 im Chilisalpeter (Guyard, Bl. [2] **22**. 60).

Darstellung. Man bringt fein zerriebenes J am besten in eine geräumige Retorte, setzt 10 bis 50 Thle. konz. HNO_3 (SG. 1,50) zu und erw. nur mässig, damit möglichst wenig J aus der Flüss. ab-

sublimirt. Sobald die Reaktion nachzulassen beginnt, was infolge der Verd. der Säure nach einiger Zeit der Fall ist, giesst man die Säure ab, fügt neue HNO_3 zu und erw. wieder. Der Vorgang wird so lange wiederholt, als noch J in der Retorte sich vorfindet. Sobald sich alles J in ein weisses, von J zumeist röthlich gefärbtes, kryst. Pulver verwandelt hat, spült man den Inhalt der Retorte in eine Porzellanschale, giesst die Hauptmenge der schwachen Säure ab und verdampft schliesslich mit dem Reste derselben zur Trockene, worauf die HJO_3 als weisses Pulver, das ziemlich hartnäckig HNO_3 zurückhält, gewonnen wird. Durch mehrmaliges Lösen in H_2O und Eindampfen dieser Lsg. oder durch Erh. in einem Luftstrome auf 100° bis 130° können die letzten Spuren von HNO_3 entfernt werden. Nach Kämmerer (J. pr. **83**. 81) ist es empfehlenswerth, nur kleine Mengen J (5 bis 10 g) für eine Operation zu nehmen, und ist besonders die Anwendung rauchender HNO_3 zu vermeiden, da von Stickstofftetroxyd die HJO_3 reduzirt wird. Diese Methode wurde, mehr oder weniger modifizirt, angewendet von: Connell, Millon (A. ch. [3] **12**. 331), Bourson (J. pr. **25**. 398), Jacqulain (A. ch. [3] **30**. 332), Boutin (J. Pharm. **19**. 222), Stas (Stas-Aronstein, Ges. d. chem. Prop. **1867**. 117).

Andere Methoden: Oxydation von J mit Cl (Serullas, A. ch. **43** und **45**; Magnus und Ammermüller, A. **28**. 514; Thomson, D. **65**. 385; Henry, B. **1870**. 892). Serullas führt J bei Gegenwart von viel H_2O durch Cl in HJO_3 über und entfernt die gleichzeitig entstandene HCl durch die entsprechende Menge Ag_2O. Oder er befeuchtet JCl_3 mit H_2O und wäscht mit Alkokol: $2JCl_3 + 3H_2O = HJO_3 + 5HCl + JCl$; Oxydation von J mit Körpern, die Cl resp. O entwickeln, z. B. mit dem durch HCl oder H_2SO_4 aus $KClO_3$ entwickelten Gas (Davy, Döbereiner, Schw. **16**. 356) und die Zersetzung von jodsauren Salzen, deren Metalle unter Bildung unlösl. Verbindungen abgeschieden werden können.

Nach Liebig (P. A. **24**. 362) wird zu in H_2O suspendirtem J so lange Cl geleitet, bis alles J als Chlorjod zur braunen Flüss. gelöst ist. Auf Zusatz von Na_2CO_3 bis zur Neutralisation entstehen unter Ausscheidung von J Natriumjodat und NaCl. Das ausgeschiedene J wird durch neuerliches Zuleiten von Cl wieder in Chlorjod übergeführt, wieder mit Na_2CO_3 neutralisirt, und hiemit so lange fortgefahren, bis alles J als Natriumjodat gelöst ist. Die in Form dieses Salzes gelöste HJO_3 wird sodann mit Chlorbaryum als schwerlösl. Baryumjodat zunächst abgeschieden. Nach Millon (A. ch. [3] **9**. 400; **12**. 345, 353) lässt sich J auch mit Kaliumchlorat und HNO_3 in wässeriger Lsg. zu Kaliumjodat oxydiren; passende Verhältnisse sind 80 J, 75 $KClO_3$, 400 H_2O und 1 HNO_3. Die HNO_3 hat den Zweck, zu Beginn der Einwirkung Chlorsäure zu liefern, später geschieht dies durch die entstandene HJO_3 selbst. Nach Kämmerer (J. pr. **83**. 81) ist dieses Verfahren nicht besonders empfehlenswerth, da durch das sich entwickelnde freie Cl die Bildung erheblicher Mengen von Chlorjod veranlasst wird, die durch ihre Verflüchtigung verloren gehen. Dass andere Chlorsauerstoff-, wie auch Bromsauerstoff-Verbindungen ebenso wirken wie Kaliumchlorat, resp. Chlorsäure, ist selbstverständlich. Auch nach diesem Verfahren erfolgt die Abscheidung der HJO_3 zunächst als schwerlösl. Baryumjodat.

Nach Grosourdy (J. chim. méd. 9. 428) erhält man Baryumjodat durch Einleiten von Cl in eine Lsg. von $BaCl_2$, in der J suspendirt ist. Nach Kämmerer (l. c.) und Stevenson (Ch. N. **36.** 201) erhält man Baryumjodat viel bequemer durch Einwirkung von J auf heisse Barythydratlsg.: $6 Ba(OH)_2 + 6 J_2 = 5 BaJ_2 + Ba(JO_3)_2 + 6 H_2O$. Da hiebei aber die weitaus grösste Menge von J als BaJ_2 erhalten wird, so filtr. man nach Kämmerer das ausgeschiedene Baryumjodat ab und leitet durch die Baryumjodidlsg. Cl, bis das anfänglich ausgeschiedene J gleichfalls in Baryumjodat übergeführt ist. Auch durch Zusammenschmelzen des BaJ_2 mit $KClO_3$ lässt sich die Oxydation ausführen: $2 KClO_3 + BaJ_2 = Ba(JO_3)_2 + 2 KCl$. Das gebildete KCl lässt sich dem unlösl. Baryumjodat durch H_2O entziehen.

Statt des Baryumjodates lässt sich nach Reichardt (A. P. [3] 5. 109) auch Calciumjodat zur Abscheidung der HJO_3 benutzen, und kann dieses Salz durch Einwirkung von Chlorkalklsg. auf J, NaJ, KJ erhalten werden. Die zur Zersetzung des Calciumjodates erforderliche Menge H_2SO_4 ist nicht so einfach zu ermitteln, wie bei Baryumjodat, da das Calciumsalz verwittert; es ist desshalb eine Bestimmung des Ca erforderlich, was keine Vereinfachung der Methode ist. Die Zersetzung des Baryumjodates muss stets in Kochhitze erfolgen, da sie sonst sehr unvollständig ist. Die nach ca. halbstündigem Kochen abfiltrirte Lsg. enthält bei Anwendung eines kleines Ueberschusses von H_2SO_4 so gut wie alle vorhandene HJO_3 und liefert nach entsprechender Konz. durch Abdampfen kryst. HJO_3, welche jedoch stets H_2SO_4 enthält. Um reine Säure zu erhalten, muss die erste Kryst. neuerlich in H_2O gelöst, mit etwas zurückbehaltenem Baryumjodat gekocht die Lsg. filtr. und verdampft werden. Nöthigenfalles ist das Verfahren zu wiederholen. Nach Walz (Ch. N. **26.** 245) lässt sich J auch mit einem Gemenge von Chromsäure und H_2SO_4 zu HJO_3 oxydiren; Chromsäure allein soll ein Chromsubjodat von nicht konstanter Zusammensetzung liefern.

Da die HJO_3 aus Baryumjodat nach Stas niemals ganz rein ist, sondern entweder H_2SO_4 oder Ba enthält, so ist es nach Kämmerer (P. A. **138.** 390) in Fällen, in denen es sich um ganz reine HJO_3 handelt, besser aus Baryumjodat mit Ammoniumkarbonat zunächst Ammoniumjodat, aus diesem mit Silbernitrat Silberjodat darzustellen, und letzteres in H_2O suspendirt durch J nach: $5 AgJO_3 + 3 J_2 + 3 H_2O = 6 HJO_3 + 5 AgJ$ zu zersetzen. Von dem gefällten AgJ wird abgegossen und die Lsg. der HJO_3 durch Abdampfen zur Kryst. gebracht.

Andere Methoden zur Darstellung von HJO_3, wie insbesondere die Fällung von K aus KJO_3 mit Kieselfluorwasserstoff (Serullas), liefern keine ganz reine Säure. Die Darstellung von KJO_3 erfolgt nach demselben Schema wie die des $Ba(JO_3)_2$, doch ist die vollständige Trennung von KJO_3 und KJ nur durch wiederholte Kryst. möglich; dabei werden 0,83 des J als Jodid, nur 0,166 als Jodat gewonnen.

Eigenschaften. HJO_3 kryst. aus säurefreien Lsgn. schwieriger, als aus solchen, die HNO_3 oder H_2SO_4 enthalten. Die Kryst. gehören nach Rammelsberg (P. A. **90.** 12), Schabus (Krystallgestalten, Wien **1855.** 34) und Marignac (Ann. min. [5] **12.** 66) dem rhom-

bischen Systeme an. Lescoeur (Bl. [3] 1. 563) gibt an, aus verd. HNO_3-haltigen Lsgn. hexagonale Formen von der Zusammensetzung $HJO_3 + H_2O$, aus Lsgn. in konz. HNO_3 wasserfreie, trapezoidale Krystalle, und aus einer Lsg. mit mittlerem Säuregehalt beide Arten erhalten zu haben, was sonst nicht beobachtet wurde. Durch rasches Erkalten der heissen konz. Lsg. der Säure wird nur ein schweres, weisses Pulver erhalten. Nach Rammelsberg scheiden sich neben Krystallen der Säure HJO_3 mitunter auch solche des Anhydrids J_2O_5 aus. Die Säure HJO_3 ist in Alk. lösl.; durch Erwärmen auf 30 bis 40° während längerer Zeit oder auf 130° durch kürzere Zeit bildet sich ein Gemenge von Anhydrid und Säure von der Formel $3J_2O_5, H_2O = 2J_2O_5, 2HJO_3$ (Ditte, A. 156. 335), das in Alk. unlösl. ist; bei 170° erfolgt die Bildung des Anhydrides vollständig. Nach Croft (Ch. N. 25. 87) entwickelt syrupöse HJO_3 im Momente der Kryst. O_3 (siehe dieses).

SG. der HJO_3 nach Ditte (l. c.) bei 0° 4,629, Ausdehnungskoeffizient zwischen 0° und 51° 0,000237. In H_2O ist sie zu einer klaren schweren Flüss. lösl., SG. der gesättigten Lsg. 2,842 bei 12,5°, Sied. 104°. Nach Kämmerer (P. A. 138. 390) enthält bei 13° gesättigte Lsg. auf je 1 Thl. H_2O 1,874 Thle. Säure; die zähflüssige, durch Papier, das sie pergamentirt, nicht filtrirbare Lsg. hat SG. 2,1269 und siedet, wie alle Lsgn. der Säure ohne Unterschied der Konz. bei 100°; bei —17° gibt die konz. Lsg. anscheinend hexagonale Kryst. $2HJO_3 + 9H_2O$, die bei —15° schmelzen.

Die Bildungswärme aus den Elementen (J, O_3, H) beträgt nach Thomsen (Therm. Unters. 2. Bd. 164) 57963 cal., nach Berthelot (B. 1877. 901) 59800 cal.; bei der Bildung in wässeriger Lsg. werden für (J^2, O^5, aq) 43237 cal., für (J, O^3, H, aq) 55797 cal., bei der Bildung aus dem Anhydrid (J^2O^5, H_2O) 2540 cal., bei der Oxydation von HJ auf trockenem Wege (HJ, O^3) 63999 cal., bei derselben in wässeriger Lsg. (HJ, aq, O^3) 42626 cal. entwickelt; die Lösungswärme (JO^3H, aq) beträgt — 2166 cal. (Thomsen, l. c.), — 2240,5 cal. (Ditte, A. ch. [4] 21. 52). Die spez. Wärme ist 0,1625 (Ditte l. c.).

Ueber SG. und Gehalt wässeriger Lsgn. an J_2O_5 bei 14° hat Kämmerer (P. A. 138. 390) folgende Tabelle gegeben:

SG. bei 14°	% J_2O_5	SG. bei 14°	% J_2O_5	SG. bei 14°	% J_2O_5
1,0053	1	1,2773	25	1,7356	50
1,0263	5	1,3484	30	1,8689	55
1,0525	10	1,4428	35	1,9954	60
1,1223	15	1,5371	40	2,1269	65
1,2093	20	1,6315	45		

Thomsen (B. 1874. 71) hat eine Tabelle ausgearbeitet, welche das SG. und das Molekularvolumen der Lsgn. von 1 Mol. HJO_3 in 10, 20 bis 320 Mol. H_2O und die Ausdehnung des H_2O durch die Lsg. von 1 Mol. HJO_3 enthält:

	SG.	Mol.-Volum	Ausdehnung des H_2O
$HJO_3 + 10 H_2O$	1,6609	214,34	34,34
„ + 20 „	1,3660	391,37	31,37
„ + 40 „	1,1945	750,09	30,09
„ + 50 „	1,1004	1468,50	28,50
„ + 160 „	1,0512	2907,20	27,20
„ + 320 „	1,0258	5786,80	26,80

Durch Zutritt von mehr H_2O tritt demnach Kontraktion ein, und man findet das Vol. der verschiedenen Lsgn. nach der empirischen Formel $V_a = 18a + 39 \left(1 - \frac{a}{a+18} + 13{,}1\right)$, in welcher a die Zahl der vorhandenen Mol. H_2O bedeutet. Die Maximaltension einer gesättigten Lsg. von HJO_3 ist nach Lescoeur (C. r. **103**. 1260) bei $20^0 =$ 11,6 mm.

Für die molekulare Leitungsfähigkeit der HJO_3 (m) fand Ostwald (J. pr. [2] **31**. 433) folgende Werthe, wobei v die Anzahl Liter bedeutet, welche ein Grammmolekül HJO_3 enthält:

v	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048	4096
m	42,57	50,56	59,0	66,3	72,3	76,9	80,2	81,8	83,0	83,1	82,9	81,8

Während $HClO_3$, $HClO_4$ und HNO_3 in ihrer Leitungsfähigkeit einander sehr nahe stehen, entfernt sich HJO_3 beträchtlich von jenen. Die Leitungsfähigkeit der HJO_3 ist schwächer als die der HJ.

HJO_3 ist ein energisches Oxydationsmittel, und scheidet sich aus ihr leicht freies J ab. Eine konz. Lsg. oxydirt nach Ditte (A. **156**. 336) rothen P und gepulvertes As schon bei gewöhnlicher T., Holzkohle bei 160^0, Zuckerkohle bei 175^0 bis 180^0, Retortenkohle, Coaks und Steinkohle bei 180^0, Anthracit bei 210^0, Graphit bei 240^0, amorphes B bei 40^0, kryst. B bei 200^0, amorphes und kryst. Si bei 250^0, S und Se bei 150^0, Acetylen bei 220^0; Diamant widersteht der Einwirkung selbst bei 260^0. Von den Metallen werden K, Na, Mg, Al, Bi, Zn, Cd, Fe, Cu, Hg, Ag theils schon in der Kälte, theils beim Erhitzen angegriffen; ohne Wirkung ist die Säure auf Sn, Pb, Pd, Au, Pt. SO_2 und H_2S werden zu H_2SO_4 oxydirt; aus HCl und HJ werden die Halogene frei gemacht, aus HCl entsteht sekundär Jodtrichlorid, JCl_3; H_3PO_3 wird in der Wärme zu H_3PO_4 (H. Davy), H_2SO_3 schon in der Kälte zu H_2SO_4, H_2S zu S (Gay-Lussac) oxydirt. Die durch Reduktion der HJO_3 entstehende HJ liefert, wenn erstere im Ueberschusse vorhanden war, jedesmal J. CS_2 gibt, mit HJO_3 im geschlossenen Rohre erh., HJ, bezw. J (Schlagdenhauffen, J. **1858**. 87). NO (Kämmerer), N_2O_3 (Millon), NO_2 (Gaultier de Claubry, A. ch. **46**. 221) werden in HNO_3 übergeführt, nach Millon nur bei Gegenwart einer genügenden Menge H_2O, hingegen nicht, wenn diese Stickoxyde, in konz. HNO_3 gelöst, mit HJO_3 in Berührung kommen. Bei der Elektrolyse der wässerigen Lsg. von HJO_3 wird nach Connell (Schw. **62**. 493) am +Pole O, am —Pole J ausgeschieden, letzteres infolge der Einwirkung des primär entstandenen H auf die Säure (Buff, A. **110**. 207; vergl. Magnus, P. A. **102**. 1). Ueber die Zeitdauer der Reaktion zwischen H_2SO_3 und HJO_3 siehe Landolt (B. **19**.

1317; **20**. 745); ebenso werden organische Substanzen, wie Terpentinöl, Paraffin u. s. w. oxydirt. Dass die Säure durch amorphen P zu J reduzirt wird, hat auch Polacci (G. **1873**. 474) nachgewiesen, und hält er diese Reaktion zum Nachweise derselben für geeignet.

Nach Binz (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm. **13**. 125) wirkt Jodsäure als Antipyretikum.

Die Konstitution der HJO_3 ist vielfach Gegenstand der Kontroverse gewesen, und hängt auf das innigste mit der Frage der W. der Elemente zusammen. Diejenigen Chemiker, welche die W. eines Elementes als etwas unveränderliches ansehen wie die Elemente selbst, oder höchstens einen Wechsel der W. in dem Sinne annehmen, dass ein At. eines Elementes eine chemische Maximalleistung anderen At. gegenüber besitze, dieselbe aber nicht unter allen Umständen zur Geltung bringe, die z. B. die fünf- und dreiwerthige Natur der Elemente der Stickstoffgruppe wohl zugeben, sind nicht geneigt, einen so weit gehenden W.-Wechsel anzunehmen, wie er für die Verbindungen des J mit H, Cl und O zugegeben werden muss, will man in den Konstitutionsformeln einen möglichst richtigen Ausdruck für die atomistische Bindung der At. unter einander erlangen. Während es keinem Zweifel unterliegen kann, dass das J im HJ, dem Chlorjod JCl, der unterjodigen Säure HOJ (wenn dieselbe wirklich existirt) einwerthig ist, kann man bezüglich des Trichlorjodes JCl_3 die Annahme machen, es sei in demselben 1 At. dreiwerthigen J mit 3 At. einwerthigen Cl verbunden, oder man sieht die Verbindung als eine Vereinigung von 1 Mol. JCl mit 1 Mol. Cl_2 an, wofür ihre ausserordentlich leichte Zerlegbarkeit als Beweis herangezogen werden kann. Trichlorjod lässt sich somit ohne besonders gewagte Hypothese mit der einwerthigen Natur des J in Einklang bringen. Bezüglich der HJO_3 liegt die Frage wesentlich schwieriger, indem mit den gewöhnlichen Mitteln zur Bestimmung der Molekulargrösse keine Entscheidung darüber möglich ist, ob das Mol. HJO_3 oder $H_2J_2O_6$ ist. Wird die kleinste zulässige Formel für die HJO_3 angenommen, so kann die Konstitution, richtiger gesagt, unsere Vorstellung über die Lagerung der At., auf folgende zwei Arten zum Ausdrucke gebracht werden. Soll das J auch in dieser Verbindung einwerthig sein, so kann man nur durch eine kettenförmige Aneinanderlagerung der O-At. den Bindungsmöglichkeiten Genüge leisten, und muss J—O—O—O—H schreiben. Legt man dem J in der HJO_3 eine höhere W. bei, so kann dieselbe gleich fünf gesetzt und die Formel $\overset{V}{J}O_2.OH$ geschrieben werden. Die Zusammensetzung der gut bekannten Salze der HJO_3 nöthigt nun aber zu einer weiteren Annahme. Da es nämlich Salze von der allgemeinen Formel RJO_3, HRJ_2O_6 und $H_2RJ_3O_9$ gibt, so ist man gezwungen, unter Zugrundelegung einer der beiden aufgestellten Konstitutionsformeln, welche die Säure als einbasisch erscheinen lassen, die beiden Arten von Salzen, HRJ_2O_6 und $H_2RJ_3O_9$, gleichfalls als Molekular-Verbindungen von $RJO_3 + 1$ resp. $2HJO_3$ anzusehen, d. h. die sogen. sauren Jodate als Verbindungen von Jodat und HJO_3 zu betrachten. Blomstrand (J. pr. **40**. 305) nimmt mit Rücksicht auf die sauren Salze das Mol. der HJO_3 zu $H_2J_2O_6$ an, und stellt unter Zugrundelegung der Fünfwerthigkeit des J in dieser Säure eine Kon-

stitutionsformel auf, welche die Säure als Analogon der Dimetaphosphorsäure erscheinen lässt; er schreibt die beiden Verbindungen:

$$HO.O\overset{V}{J}<^{O}_{O}>\overset{V}{J}O.OH \text{ und } HO.O\overset{V}{P}<^{O}_{O}>\overset{V}{P}O.OH.$$

Für die zweibasische Natur der HJO_3 hat insbesondere Thomsen (B. **1874**. 112) eine Reihe von Gründen geltend gemacht, welche diese Annahme in hohem Grade wahrscheinlich erscheinen lassen.

Der Vergleich der HJO_3 mit den analogen Säuren des Cl und Br ist kein zutreffender, da diese beiden Säuren kein einziges saures Salz von der Art der sauren Jodate geben, überhaupt llösl. Salze im Gegensatze zur HJO_3, die nur schwer- oder unlösl. Salze liefert, da sie ferner nicht wie HJO_3 durch blosses Erwärmen in Anhydrid übergehen, endlich weil die Bildungswärme der HJO_3 fast doppelt so gross ist, als die der $HClO_3$. HJO_3 ist mit den zweibasischen organischen Säuren, Bernsteinsäure und Itaconsäure, isomorph.

Fasst man die HJO_3 nach Thomsen als zweibasische Säure auf, und gibt ihr die Molekularformel $H_2J_2O_6$, so zeigt diese eine eigenthümliche Beziehung zu der Formel des Ueberjodsäurehydrates, das H_5JO_6 auch $H_3.H_2JO_6$ geschrieben werden kann. Wenn man die HJO_3 nämlich $J.H_2JO_6$ schreibt, so erscheint sie als eine zweibasische Ueberjodsäure, in der an Stelle von 1 At. dreiwerthigen J sich 3 At. H finden, was bei der anerkannten Dreiwerthigkeit des J nicht befremdlich sein würde.

Diese nahen Beziehungen der beiden Säuren treten noch mehr hervor durch Vergleich der Molekularvolumina, welche die Lsgn. der beiden Säuren in gleichen Mengen H_2O zeigen. Wird Ueberjodsäure in H_2O gelöst (vergl. unten), so vergrössert sich das Vol. des H_2O konstant um 60 ccm für jedes Mol. = 228 g Ueberjodsäure. Wird HJO_3 in H_2O gelöst, dann ist die Vergrösserung des H_2O-Vol. etwas stärker für die konz., als für die verd. Lsgn. (vergl. oben); für jede 176 g oder 1 Mol. HJO_3 variirt die Grösse von 34 bis 27 ccm, wenn die Wassermenge von 10 bis 320 Mol. steigt. Der mittlere Werth ist gerade die Hälfte desjenigen, welcher 1 Mol. Ueberjodsäure entspricht, und in der That findet man für die beiden Lsgn. $H_3H_2JO_6 + 80H_2O$ und $J.H_2JO_6 + 80H_2O$ genau dasselbe Vol., nämlich 1499,9 und 1500,2, so dass bei dieser Wassermenge 1 Mol. Ueberjodsäure und 1 Doppel-Mol. HJO_3 genau dasselbe Vol. einnehmen.

Thomsen sieht sich genöthigt, in seiner Konstitutionsformel der Ueberjodsäure (vergl. diese) das J als dreiwerthig, O als vierwerthig anzunehmen, und müsste dieses unter Zugrundelegung der Thomsen'schen Formel der HJO_3 auch für diese Säure gelten. Die sauren Jodate HRJ_2O_6 und die neutralen Jodate $R_2J_2O_6$ wären dann normale Salze; die sauren Jodate $H_2RJ_3O_9$ müssten dagegen als Molekularverbindungen $2HRJ_2O_6 + H_2J_2O_6$ angesehen werden, oder man muss sie nach Blomstrand (l. c.), von fünfwerthigem J ausgehend, als saure Salze einer dreibasischen Trijodsäure betrachten und ihre Konstitution durch die Formel:

$$\overset{V}{\mathrm{OR{-}JO{-}O{-}}}\overset{V}{\mathrm{JO}}\mathrm{(OH)_2}$$
$$|$$
$$\mathrm{O}$$
$$|$$
$$\mathrm{JO_2}$$

ausdrücken.

Durch HCl oder HNO_3, deren Avidität nach Thomsen gleich gross ist, wird HJO_3 nach Raoult (A. ch. [6] 2. 99 u. 115) fast völlig aus ihren Verbindungen mit Basen verdrängt.

Die Salze der HJO_3 entwickeln in höherer T. O entweder unter ausschliesslicher Bildung von Jodiden oder unter Bildung eines Gemenges von Jodiden und Oxyden der entsprechenden Metalle; die meisten sind schwerlösl. oder unlösl. Brennbare Substanzen verpuffen mit Jodaten erh., wie mit Chloraten; reduzirend wirkende Körper wie H_2S, SO_2, HJ u. s. w. verwandeln Jodate in Jodide.

HJO_3 soll nach Davy beim Vermischen ihrer konz. Lsgn. mit H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4 und Arsensäure Verbindungen mit denselben in Form kryst. Niederschläge geben, und Millon (A. ch. [3] 9. 400 und 12. 366) wollte mindestens zwei Verbindungen von HJO_3 und H_2SO_4, denen er die Formeln $3\,H_2SO_4 + 2\,HJO_3$ und $3\,(H_2SO_4 + 2\,H_2O) + 2\,HJO_3 + 2\,H_2O$ gab, erhalten haben. Nach Ditte (A. 156. 336) existiren alle diese Verbindungen nicht, vielmehr kryst. HJO_3 aus ihren Lsgn. in den genannten Säuren unverändert aus.

Erkennung. Die freie Säure, wie auch die Salze, zerfallen durch Erhitzen in O und J, resp. Jodide oder Gemenge von Oxyden und Jodiden, die selbst nach den bei J angegebenen Methoden zu erkennen sind. Die meisten Jodate, selbst das Kaliumsalz, sind schwerlösl., wesshalb die Salze der meisten Metallen mit Lsgn. von HJO_3 und $NaJO_3$ Niederschläge geben.

Nach Pollacci (l. c.) wird HJO_3 durch die Abscheidung von J erkannt, die auf Zusatz von wenig amorphem P selbst in den verdünntesten Lsgn. erfolgt. Auch die durch Zusatz geringer Mengen von SO_2 oder H_2SO_4 bewirkte Bildung von freiem J kann zur Erkennung der HJO_3 dienen.

Ueberjodsäure.

Perjodsäure.

H_5JO_6 oder $\overset{VII}{\mathrm{J}}\mathrm{O(OH)_5}$; MG. 227,30; 100 Thle. enthalten 2,20 H, 42,13 O, 55,67 J.

Ueberjodsäureanhydrid wie auch andere Hydrate als H_5JO_6 sind in freiem Zustande nicht bekannt; doch sind von fünf anderen Hydraten Salze dargestellt (vergl. unten).

Vorkommen. In der Natur ist bisher nur Natriumperjodat im Chilisalpeter gefunden worden (Guyard, Bl. [2] 22. 60).

Bildungsweise und Darstellung. Ueberjodsäurehydrat, $JO(OH)_5$, wurde von Magnus und Ammermüller (P. A. 28. 514) zuerst aus dem Silberperjodat $AgJO_4$ erhalten, das durch Einwirkung von H_2O in ein anderes Silbersalz und freies Säurehydrat zerfällt. Zur Darstellung des Silberperjodats leitet man Cl in eine bis nahe zum Sieden erh. Lsg. von 1 Thl. Natriumjodat und 1 Thl. NaOH in wenig H_2O. Hierbei bildet sich nach: $NaJO_3 + 3NaOH + Cl_2 = Na_2H_3JO_6 + 2NaCl$ ein saures Salz der Orthoperjodsäure $JO(OH)_5$, das in H_2O schwerlösl. ist und sich desshalb ausscheidet. Die angegebene Oxydation des Natriumjodats gelingt jedoch nicht vollständig, ein Theil des Salzes bleibt neben dem NaCl unverändert in Lsg. Merkwürdiger Weise wird die Ausbeute an Perjodat besser, wenn man mit grösseren Mengen Jodat arbeitet. Statt des Natriumjodats lässt sich das entsprechende Kaliumsalz nicht verwenden, da mit diesem Salze die Reaktion anders verläuft, indem sich nach: $6KJO_3 + 18KOH + 9Cl_2 = 6KJO_4 + KClO_3 + 17KCl + 9H_2O$ auch Kaliumchlorat bildet. Das ausgeschiedene Natriumperjodat wird abfiltrirt, in H_2O unter Zusatz von etwas HNO_3 gelöst, sodann $AgNO_3$ zugefügt und hierdurch $Ag_2H_3JO_6$ gefällt. Wird dieses Silbersalz in warmer HNO_3 gelöst und die Lsg. auf dem Wasserbade abgedampft, so bilden sich nach: $2Ag_2H_3JO_6 + 2HNO_3 = 2AgJO_4 + 2AgNO_3 + 4H_2O$ orangefarbene Krystalle des Silbersalzes der Metaperjodsäure, und diese werden durch H_2O nach: $2AgJO_4 + 4H_2O = H_5JO_6 + Ag_2H_3JO_6$ in freies Ueberjodsäurehydrat und saures Silberorthoperjodat zerlegt, das selbst wieder in Silbermetaperjodat übergeführt werden kann, um neuerdings mit H_2O zersetzt zu werden. Da die Behandlung des Silbermetaperjodats mit H_2O niemals die ganze theoretische Ausbeute an Ueberjodsäurehydrat liefert, ist es nach Kämmerer (P. A. **138**. 390) zweckmässiger, das Silbersalz $AgJO_4$ mit Cl oder Br zu zersetzen. Bengieser (A. **17**. 254) fällt aus Natriumperjodat, das in möglichst wenig verd. warmer HNO_3 gelöst wird, durch Zusatz von Bleinitrat Bleiperjodat und gewinnt aus diesem durch H_2SO_4 Ueberjodsäure. Das Bleiperjodat muss frisch gefällt sein und noch feucht angewendet werden, da das trockene Salz von H_2SO_4 nur unvollständig zersetzt wird. Diese Methode liefert ein mit Jodsäure verunreinigtes Präparat (Langlois, J. **1852**. 345 und Lautsch, J. pr. **103**. 65).

Die Ueberjodsäure wird auch aus ihrem Baryumsalze durch H_2SO_4 erhalten. Nach Rammelsberg (P. A. **137**. 305) entsteht Baryumperjodat durch Erhitzen von BaJ_2 oder J mit Baryumsuperoxyd. Statt ganz reinen Baryumsuperoxyd kann auch ein Gemenge von Superoxyd und Oxyd, $2BaO + BaO_2$, benutzt werden. Die durch Zusammenschmelzen von J und solchem Superoxyd erhaltene homogene Masse lässt sich mit H_2O in BaJ_2 und BaO, die in H_2O lösl. sind, und Baryumperjodat, das darin unlösl. ist, trennen. Die Bildung dieser Verbindungen aus dem zuerst nach: $J_2 + Ba_3O_4 = Ba_3J_2O_4$ entstandenen Körper lässt sich ausdrücken durch: $4Ba_3J_2O_4 = 4BaO + 3BaJ_2 + Ba_5J_2O_{12}$. Die durch Zusammenschmelzen von BaJ_2 mit Baryumsuperoxyd entstehende Masse, die Ba_2JO_4 ist, liefert in gleicher Weise nach: $16Ba_2JO_4 = 4BaO + 3BaJ_2 + 5Ba_5J_2O_{12}$ Baryumperjodat. Auch durch Erhitzen von Baryumjodat für sich entsteht das gleiche Salz nach: $5Ba(JO_3)_2 = Ba_5J_2O_{12} + 4J_2 + 9O_2$.

Freie Ueberjodsäure erhält man direkt, wenn man nach Kämmerer (P. A. **138**. 406) J mit möglichst konz. Ueberchlorsäurelsg., die frei von H_2SO_4 sein muss, oxydirt; hierbei tritt eine Verdrängung von Cl durch J ein nach: $2HClO_4 + J_2 + 4H_2O = 2H_5JO_6 + Cl_2$.

Bei der Einwirkung von Trichlorjod auf in siedendem H_2O vertheiltes Ag_2O entsteht nach Philipp (B. **1870**. 4) ebenfalls freie Ueberjodsäure.

Die nach einer der vorstehenden Methoden dargestellte Lsg. der Ueberjodsäure kann zunächst auf dem Wasserbade konz. werden, ohne sich zu zersetzen; weiterhin muss die Konz. im Vakuum über H_2SO_4 vorgenommen werden.

Eigenschaften. Ueberjodsäure bildet Prismen, wahrscheinlich des monoklinen Systems. Dieselben entsprechen der Formel H_5JO_6, sind sehr llösl. in H_2O, an der Luft sogar zerfliesslich; auch lösl. in Alk., etwas lösl. selbst in Ae. Unter theilweisem Zerfall schmelzen die Kryst. zwischen 130° und 136°, und bei 138° bis 140° tritt vollständige Zersetzung in Jodsäureanhydrid, O und H_2O ein (Rammelsberg, A. B. **1867**. 691); S = 130° (Langlois l. c.). Lautsch (J. pr. **103**. 65) fand sehr abweichend von diesen Zahlen die Zersetzungs-T. zu 200° bis 210°; seine Ueberjodsäure verwitterte ziemlich rasch bei gewöhnlicher T. an der Luft. Ueber H_2SO_4, auch bei 100° sind die Kryst. beständig. Durch Lösen derselben in absolutem Alk. gelingt es nach Rammelsberg (A. B. **1868**. 207) nicht, ein wasserärmeres Hydrat, etwa HJO_4, zu erhalten; die alkoholische Lsg. zersetzt sich bald unter Bräunung, rascher in der Wärme als in der Kälte. Die frisch bereitete Lsg. in H_2O kann bis 100° erw. werden, ohne sich zu verändern; nach längerem Stehen färbt sie sich gelb.

Die Bildungswärme der Ueberjodsäure beträgt nach Thomsen (Therm. Unters. 2. Bd. 166) für

(J, O^6, H^5)	+ 185780 cal.	Bildung aus den Elementen
(J, O^6, H^5, aq)	+ 184400 „	Hydrat in wässeriger Lösung
(J, O^4, H, aq)	+ 47680 „	Partielles Anhydrid aus den Elementen
(JH, aq, O^4)	+ 34510 „	Oxydation von HJ in H_2O
(J^2, O^7, aq)	+ 27000 „	Anhydrid in wässeriger Lösung

Die Lösungswärme für (H_5JO_6, aq) beträgt — 1380 cal.

Thomsen hat ferner die SG. und die Vol. von Ueberjodsäurelsgn. in H_2O von 17° bestimmt und gefunden, dass beim Auflösen in H_2O das Vol. für jedes Mol. gelöster Säure um eine konstante Grösse wächst, dass somit Ueberjodsäurelsgn. beim Verdünnen mit H_2O keine Kontraktion zeigen, wie dies bei der Jodsäure zum Theil der Fall ist. Folgende Tabelle (B. **1874**. 71) gibt die erhaltenen Werthe:

Anzahl der H_2O Mol.	SG	Mol.-Volum	Ausdehnung des H_2O
H_5JO_6 + 20 H_2O	1,4008	419,77	59,77
„ + 40 „	1,2165	779,30	59,30
„ + 80 „	1,1121	1499,90	59,99
„ + 160 „	1,0570	2940,20	60,20
„ + 320 „	1,0288	5820,20	60,00

Hiernach ist das Vol. der Lsgn. von der Zusammensetzung $H_5JO_6 + aH_2O$ durch $18a + 59,6$ auszudrücken.

Ueber die Konstitution des Ueberjodsäurehydrats H_5JO_6 kann nicht leicht ein Zweifel entstehen, es muss die Siebenwerthigkeit des Jodatoms zugegeben und die Säure als fünfbasisch $JO(OH)_5$ angesehen werden. Da andere Hydrate der Ueberjodsäure nicht darstellbar sind, so können bei der Diskussion der Basicität der Säure und damit ihrer Konstitution nur die Salze in Betracht kommen, und diese erschweren die Lsg. der Frage, da Ueberjodsäure eine sehr bedeutende Zahl verschieden zusammengesetzter Salze liefert. Man kennt folgende Reihe von Salzen:

$JO_3 . OR$	$J_2O_3 . (OR)_8$
$J_2O_5 . (OR)_4$	$JO . (OR)_5$
$JO_2 . (OR)_3$	$J_2O . (OR)_{12}$.

Rammelsberg (Vollständige Abhandlung über Ueberjodsäure und ihre Salze in P. A. **134**. 134, 368, 499) hat sie in der Reihenfolge, wie sie hier angeführt sind, als normale Perjodate, Halb-, Drittel-, Viertel-, Fünftel- und Sechstel-Perjodate bezeichnet. In Gmelin-Kraut (6. Aufl. I. 2. Abthlg. 303) werden sie mit einer noch unverständlicheren Nomenklatur als Meta-, Dimeso-, Meso-, Di-, Ortho-Hyperjodsäure-Salze bezeichnet. In Graham Otto (5. Aufl. 2. Bd. I. 484) werden die diesen Salzen zu Grunde liegenden, jedoch nicht darstellbaren Hydrate von dem unbekannten Anhydride der Ueberjodsäure J_2O_7 durch Substitution der zweiwerthigen O-At. durch zwei Hydroxylgruppen abgeleitet, und so folgende hypothetische Ueberjodsäuren erhalten:

J_2O_7		Unbekanntes Anhydrid
$J_2O_6(OH)_2$	$= 2\,JO_3 \cdot OH$	Normale Perjodate Rammelberg's
$J_2O_5(OH)_4$		Halbperjodate „
$J_2O_4(OH)_6$	$= 2\,JO_2(OH)_3$	Drittelperjodate „
$J_2O_3(OH)_8$		Viertelperjodate „
$J_2O_2(OH)_{10}$	$= 2\,JO(OH)_5$	Fünftelperjodate „
$J_2O(OH)_{12}$		Sechstelperjodate „
$J_2(OH)_{14}$	$= 2\,J(OH)_7$	Unbekannte Salze.

Nach den sonst geltenden Grundsätzen in unserer heutigen Nomenklatur müssten die letzten, bisher nicht bekannten Salze $\overset{VII}{J}(OR)_7$ eigentlich als Neutralsalze der Orthoperjodsäure bezeichnet werden, nicht aber diejenigen der Säure $JO(OH)_5$, die vielmehr schon das erste partielle Anhydrid dieser wahren Orthosäure ist. Die Bindungen der At. unter einander sind unter Annahme der Siebenwerthigkeit des J-At. natürlich ganz ungezwungen zu erklären, und würden die Konstitutionsformeln zu schreiben sein

$$\overset{VII}{J}(OH)_7,\ (HO)_6.\overset{VII}{J}-O-\overset{VII}{J}(OH)_6,\ \overset{VII}{J}O(OH)_5 \text{ u. s. f.}$$

Nach dieser Formulirung sind von der unbekannten Orthosäure 7 Reihen von Salzen, darunter 6 Reihen saurer Salze, von der Säure $J_2O(OH)_{12}$, 6 Reihen von Salzen u. s. f. theoretisch möglich. Wenn nun auch bei weitem nicht alle Arten der möglichen Salze bekannt sind, so kennt

man thatsächlich von mehreren der angeführten Hydrate Neutralsalze wie saure Salze; von der Säure $JO(OH)_5$ z. B. das neutrale Salz $Ba_5J_2O_{12} = JO.O_5 - Ba_5 - O_5JO$ und das saure Salz $H_3Ag_2JO_6 = JO(OH)_3(OAg)_2$, die bei der Darstellung der Ueberjodsäure bereits erwähnt worden sind. Streng logisch wäre es, die Ueberjodsäure als siebenbasisch, ihre partiellen Anhydride als sechs-, fünf-, vier-, drei-, zwei- und einbasisch zu betrachten, und würde dann ein vollkommener Parallelismus mit andern mehrbasischen Säuren, wie der dreibasischen Orthophosphorsäure, der zweibasischen Pyrophosphorsäure und der einbasischen Metaphosphorsäure bestehen. Für eine derartige Auffassung der Ueberjodsäure fehlt vorläufig jede rationelle Nomenklatur, da weder diejenige Rammelsberg's, noch die in Gmelin-Kraut adoptirte den hier entwickelten Grundsätzen Genüge leistet.

Ausser den Salzen, die sich von der oben gegebenen Reihe von Hydraten, richtiger gesagt von den partiellen Anhydriden der hypothetischen Orthoperjodsäure $J(OH)_7$ ableiten, sind auch noch andere bekannt, die auf verschiedene Multipla des gleichfalls unbekannten Anhydrides J_2O_7 zurückgeführt werden müssen. Von J_4O_{14} würden sich die Zweifünftel-Perjodate Lautsch's (J. pr. **103**. 65) ableiten, die man auf ein Hydrat $J_4O_9(OH)_{10}$ zu beziehen hätte; ebenso Salze von der Formel $J_4O_7(OH)_{14}$. Von J_6O_{21}, resp. dem Hydrate $J_6O_{16}(OH)_{10}$ wären die Dreifünftel-Perjodate, von $J_6O_{13}(OH)_{16}$ die Dreiachtel-Perjodate, von J_4O_{28}, resp. von $J_8O_{21}(OH)_{14}$ die Viersiebentel-Perjodate abzuleiten.

Zu einer wesentlich anderen Auffassung der Ueberjodsäure und ihrer Salze ist Thomsen durch Bestimmung der Neutralisationswärme der Säure gekommen. Nach von ihm ausgeführten Messungen der Wärmeentwickelung bei dem Zusammenkommen von 1 Mol. Ueberjodsäure mit n Mol. KOH (Therm. Unters. 1. Bd. 244; auch B. **1873**. 2) ergeben sich folgende Zahlen

n KOH auf 1 Mol. H_5JO_6	entwickelte Wärme
1	5150 cal.
1,5	16520 „
2	26590 „
2,5	28230 „
3	29740 „
5	32040 „

und steigt hiernach die Wärmeentwickelung rasch, bis 2 Mol. KOH zugefügt sind, um darüber hinaus nur wenig mehr zuzunehmen. Es gibt das 1. Mol. 5150 cal., das 2. Mol. 21440 cal., das 3. Mol. nur mehr 3150 cal., das 4. und 5. Mol. zusammen 2300 cal. Bei den meisten von Thomsen untersuchten Neutralitätsphänomenen beträgt die Wärmeentwickelung pro Mol. angewendeten Alkalis (KOH) 13150 cal. bis 13750 cal.; bei der Ueberjodsäure macht sie 26590 : 2 = 13295 cal. für die beiden ersten Mol. aus, und sieht Thomsen damit die Grenze der Neutralisation für erreicht an, woraus er schliesst, dass die Ueberjodsäure H_5JO_6 zweibasisch, somit $(H_3JO_4)(OH)_2$ zu schreiben ist. Die drei restirenden H-At. sind in vielen Salzen durch Erw. in Form von H_2O leicht zu entfernen und wird die Formel verdoppelt, so kann sie auch $(H_4J_2O_9).3H_2O$ geschrieben werden. Rammelsberg (l. c.) hat dieselbe Formel aus den Salzen direkt hergeleitet. Thomsen betrachtet

hiernach die Ueberjodsäure mit verdoppelter Formel als vierbasisch, und da an Stelle der 6 H-At. in den $3H_2O$-Gruppen unter Umständen auch Metalle treten können, muss sie weiters als zehnatomig angesehen werden. Thomsen lässt zur Erklärung der Konstitution der Ueberjodsäure J dreiwerthig, O vierwerthig sein, und schreibt

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\;\; JO \searrow OH \\ H_2O = O \lessgtr | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\;\; >OH \\ H_2O = O \lessgtr \\ \quad\quad\quad\quad\quad\;\; >OH \\ H_2O = O \lessgtr | \\ \quad\quad\quad\;\; JO \nearrow OH \end{array}$$

Er bezeichnet als normale Salze diejenigen von der Formel $\overset{I}{R}_4J_2O_9 . 3H_2O$ oder $\overset{II}{R}_2J_2O_9 . 3H_2O$, als basische Salze die übrigen, und zwar sind

einbasische	$\overset{II}{R}_3J_2O_{10} . 2H_2O$,	$\overset{I}{R}_6J_2O_{10} . 2H_2O$
zweibasische	$\overset{II}{R}_4J_2O_{11} . H_2O$,	$\overset{I}{R}_8J_2O_{11} . H_2O$
dreibasische	$\overset{II}{R}_5J_2O_{12}$,	$\overset{I}{R}_{10}J_2O_{12}$

Ueber die Konstitution der Ueberjodsäure ist auch zu vergleichen die von Blomstrand (J. pr. **34**. 433) veröffentlichte kritische Besprechung der verschiedenen hier angegebenen Auffassungen. Zur Annahme einer höheren Basicität, als die alte Wurtz'sche Kettenformel J—O—O—O—OH ergibt, sind auch Kämmerer (P. A. **138**. 390) durch die Untersuchung der Salze und Ostwald (J. pr. [2] **32**. 300) durch die Beobachtungen bezüglich des Leitungsvermögens wässeriger Lsgn. der Ueberjodsäure geführt worden.

Ostwald findet für die molekulare Leitungsfähigkeit folgende Werthe:

v	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048	4096
m	23,71	30,59	39,49	49,23	59,48	69,06	76,70	82,59	85,38	87,95	86,62

Man erkennt in den rasch zunehmenden Werthen der Differenzen von log tang m die mehrbasische Natur der Ueberjodsäure und ferner, dass sie schwächer ist als Jodsäure.

In ihrem chemischen Verhalten gleicht die Ueberjodsäure einigermassen der Jodsäure. Sie wirkt wie diese heftig oxydirend auf P, Zn, Fe, Cu, Hg. H_2S wird zu H_2SO_4 oxydirt, aus HJ und Jodiden wird J abgeschieden. SO_2 wird gleichfalls zu H_2SO_4 oxydirt, dabei geht aber die Reduktion der Ueberjodsäure nach Selmons (B. **1880**. 230) nicht immer gleich weit; es können nach: $4H_2SO_3 + HJO_4 = 4H_2SO_4 + HJ$ und $4H_2SO_3 + 4HJO_4 = 4H_2SO_4 + 4HJO_3$ sowohl HJ als auch Jodsäure entstehen. Diese Reaktionen sind abhängig von Mengen- und Konzentrationsverhältnissen, sowie der Dauer der Einwirkung. Bei partieller Reduktion, wenn HJ neben HJO_3 sich bildet, tritt nach Langlois (A. ch. [3] **34**. 257) und Rammelsberg (P. A. **134**. 534) stets Abscheidung von J ein. Nach Selmon's kommt eine solche nur dann vor, wenn weniger als 4, aber mehr als 1 MG. Ueberjodsäure auf 4 MG. SO_2 einwirken. Wird die eine Grenze erreicht, dann voll-

zieht sich die Reaktion nach: $4H_2SO_3 + 4HJO_4 = 4H_2SO_4 + 4HJO_3$, beim anderen Grenzverhältnisse nach: $4H_2SO_3 + HJO_4 = 4H_2SO_4 + HJ$.

Die Perjodate sind theils schwerlösl., theils unlösl. in H_2O. Viele von ihnen liefern bei 300° und auch bei niedrigeren T. Jodate und O. Die Zersetzung der Salze vom Typus MJO_4 erfolgt äusserst stürmisch, oft explosionsartig; die Salze M_5JO_6 bleiben in höherer T., selbst beim Glühen unzersetzt, falls M der Alkali- oder Erdalkaligruppe angehört. Die Perjodate aller anderen Metalle hinterlassen beim Glühen ein Gemenge von Jodiden und Oxyden.

Erkennung. Die freie Säure und die Perjodate verhalten sich in der Hitze und gegen Reduktionsmittel wie HJO_3 resp. Jodate; nur SO_2 macht aus HJO_3 J frei, aus Ueberjodsäure nicht. $AgJO_3$ ist ein weisser, $AgJO_4$ ein brauner Niederschlag, der in HNO_3 lösl. ist.

Jod und Chlor.

Mit Cl vereinigt sich das J nur in zwei Verhältnissen, zu Monochlorjod JCl und Trichlorjod JCl_3. Ein von Kämmerer (J. pr. **83**. 83) beschriebenes Tetrachlorjod JCl_4 konnte von Hannay (Soc. [2] **11**. 815) nicht erhalten werden, und ist von Kämmerer selbst (B. **1875**. 489) später als sehr zweifelhaft bezeichnet worden. Dasselbe gilt von Pentachlorjod, das durch Auflösen von Trichlorid in flüss. Cl entstehen soll. Nach Hannay (Soc. **35**. 169) veranlasst die Aufhebung des Druckes die sofortige Bildung von JCl_3, so dass ein etwa existirendes Pentachlorid höchstens als sehr unbeständige Mol.-Verbindung $JCl_3 + Cl_2$ zu betrachten wäre. Auch Brenken (B. **1875**. 489) konnte an stark abgekühltem JCl_3 durch Zuleiten von Cl keine Veränderung beobachten.

Chlorjod.

Monochlorjod.

JCl, MG. 161,91, 100 Thle. enthalten 78,15 J, 21,85 Cl.

Geschichtliches. Monochlorjod wurde von Gay-Lussac (A. ch. **91**. 5) entdeckt.

Darstellung. Trockenes Cl wird zu trockenem J geleitet, nach Hannay (Soc. [2] **11**. 810) so lange, bis das J zerfliesst, und die entstehende Masse sodann über J rektifizirt. Nach Bornemann (A. **189**. 184) leitet man so lange Cl auf die Oberfläche des J, bis sich Krystalle von JCl_3 bilden, und unterwirft das Produkt sofort der fraktionirten Dest.; zuerst sublimirt JCl_3 und bei 99° bis 100° geht fast reines JCl über, das man in sofort zuzuschmelzenden Röhren auffängt. Auch durch Zuleiten von Cl, bis eine gewogene Menge J die berechnete Menge Cl aufgenommen hat, gelingt es, ein relativ reines

Monochlorid zu erhalten. Nach Bunsen (A. 84. 1) erhält man es durch Auflösen von J in Königswasser, Verdünnen mit H_2O und Ausschütteln der verd. Lsg. mit Ae.; durch Waschen der ätherischen Lsg. mit H_2O werden die letzten Spuren von Säure entfernt, und beim Verdunsten des Ae. bleibt das Monochlorid zurück. Werden J und Kaliumchlorat im Verhältnisse von 1 : 4 Thln. in einer Retorte erh., so bildet sich nach Berzelius, Schützenberger (Z. 5. 1), Hannay (Soc. [2] **11**. 815) gleichfalls Monochlorid und ausserdem Kaliumjodat, Kaliumchlorat und freier O; das erhaltene Chlorid soll besonders rein sein.

Eigenschaften. Dicke, rothbraune Flüss., in hohem Grade flüchtig, erstarrt bei längerem Stehen zu langen, tafelförmigen, schwarzrothen Kryst. Ein Gehalt an Trichlorid befördert, ein solcher an J beeinträchtigt die Erstarrung (Brenken, B. **1875**. 487; Bornemann, A. **189**. 183). Nach Stortenbeker (O. **3**. 11) gibt es zwei isomere Modifikationen, von denen αJCl bei 27,2° (24,7°, Hannay l. c.) βJCl bei 13,9° schmilzt. Die β-Modifikation entsteht, wenn flüss. Monochlorid bei —10° langsam erstarrt; sie ist unbeständig und geht bei Berührung mit einem Kryst. der α-Modifikation in diese über. S. 25° nach Trapp (J. pr. **63**. 100) und Bornemann (l. c.), nach Schützenberger (l. c.) 30°. SG. nach Hannay (l. c.) bei 16° 3,222, nach Thorpe (Soc. **37**. 141) bei 0° 0,18223. Sied. nach Hannay 100,5° bis 101,5°, nach Thorpe 101,3°, SG. bei dieser T. 2,88196. D. nach Hannay bei 120° = 80,24, bei 512° = 83,2, ber. 81,2. JCl besitzt einen stechenden, gleichzeitig an Cl und J erinnernden Geruch, reizt die Schleimhäute heftig, schmeckt sauer, stark zusammenziehend, und wirkt ätzend auf die Epidermis. Beim Erh. erleidet es theilweisen Zerfall in JCl_3 und J_2 (Kane, J. pr. **11**. 250; Bornemann l. c.). Der Dampf des JCl gibt schon bei 40° in einer Dicke von 30 cm ein Absorptionsspectrum, das ca. 20 feine Linien von nahezu gleicher Stärke zeigt; ihr gegenseitiger Abstand nimmt vom äussersten Roth, wo sie beginnen, bis etwas jenseits D., wo sie endigen, ab; ausserdem finden sich im Gelb zwei ziemlich starke Linien (Gernez, C. r. **74**. 660).

In HCl ist JCl ohne Abscheidung von J lösl. (Bornemann l. c.); H_2O zersetzt es sofort in HCl und HJO_3 nach: $5JCl + 3H_2O = 5HCl + HJO_3 + 2J_2$. Nach Schützenberger (C. r. **84**. 389) bildet sich ausser diesen drei Produkten noch eine gelbe flüchtige Verbindung JCl.HCl, die nach Schering (D. **256**. 323) auch beim Einleiten von Cl in ein Gemenge von 5 Thln. J und 20 Thln. H_2O bis zur Sättigung entsteht. Vollständige Ueberführung von J in Jodsäure tritt nur ein, wenn 10 Thle. H_2O auf 1 Thl. J vorhanden sind; in konz. Lsgn. scheidet sich Jodsäure neben Jodtrichlorid aus (Bornemann l. c.). Mit den wässerigen Lsgn. der Alkalien gibt JCl nach Gay-Lussac entsprechend $5JCl + 6KOH = 5KCl + KJO_3 + 3H_2O + 2J_2$ Alkalijodat und freies J; ist Alkali im Ueberschuss vorhanden, so entstehen Jodat und Jodid. Nach Grüneberg (J. pr. **60**. 172) gibt JCl mit Kalilauge $KClO_3$ und J. Beim Erh. mit KJ entsteht freies J nach: $KJ + JCl = KCl + J_2$; bei der Einwirkung von NH_3 bilden sich Jodstickstoff und NH_4Cl. Mit unterchloriger Säure und den Hypochloriten bilden sich nach Henry (B. **1870**. 899) unter Chlorentwickelung Jodsäure, resp. Jodate. Wässeriger H_2S und SO_2 zersetzen JCl unter Bildung von J (Vogel,

Kastn. Arch. **10.** 119), CuO und PbO_2 scheiden aus der konz. Lsg. des JCl viel O und etwas J aus unter Bildung von Cu_2J_2 und PbJ_2 (Kane), $HgCl_2$ bildet HgJ_2 und JCl_3 (Kane), wenig $SnCl_2$ scheidet J aus und bildet $SnCl_4$ (Kane). JCl ist in Alk. mit intensiv gelber Farbe lösl. Die Bildungswärme beträgt nach Berthelot (C. r. **90.** 841 und **91.** 195) für festes Chlorjod +6700 cal., für gasförmiges +12100 cal.; nach Thomsen (Therm. Unters. 2. Bd. 307) beträgt die Bildungswärme für flüss. JCl 11650 cal.; die Differenz seines Werthes von dem Berthelot's erklärt sich durch die von letzterem angewendete unzuverlässige Methode.

Trichlorjod.

JCl_3, MG. 233,65, 100 Thle. enthalten 54,39 J, 45,61 Cl.

Geschichtliches. JCl_3 wurde zuerst von Gay-Lussac durch direkte Vereinigung der beiden Elemente erhalten.

Bildung und Darstellung. JCl_3 bildet sich leicht aus J durch Einwirkung von überschüssigem Cl. Da es leicht Cl und JCl einzuschliessen vermag, so erhält man nur dann ein reines Produkt, wenn J oder JCl bei mässig höherer T. in einem langsamen Strome von Cl verflüchtigt werden. Brenken (B. **1875.** 487) empfiehlt, in eine dreihalsige Woulfesche Flasche aus einer in den mittleren Tubulus eingepassten kleinen Retorte Joddampf, durch einen der beiden andern Hälse einen Strom von Cl aus weitem Zuleitungsrohre eintreten zu lassen; das Cl muss stets im Ueberschusse gehalten werden. Das JCl_3 setzt sich als citronengelbes krystallinisches Pulver an den Wänden der Flasche an, und muss mit einem starken Spatel von Glas oder Porzellan abgelöst werden. Zur Darstellung kleiner Mengen JCl_3 empfiehlt Brenken kleine Glasröhren, die an mehreren Stellen vor der Lampe eingeschnürt worden sind; in den Theil des Rohres, der dem Chlorentwickelungsapparate zunächst ist, wird das J gethan, die andern Theile des Rohres dienen zum Aufsammeln des Chlorids und werden am besten sofort nach dem Hineinsublimiren entsprechender Mengen durch beiderseitiges Abchmelzen der Einschnürungen geschlossen.

Nach Christomanos (B. **1877.** 434) erhält man aus Cl und J, selbst wenn dieses noch so fein vertheilt worden ist, niemals reines JCl_3, sondern es bildet sich auf dem J eine dasselbe umhüllende Decke von JCl_3, welche die durchgreifende Wirkung des Cl hemmt. Auch aus angeblich ganz reinem JCl_3 entsteht selbst in zugeschmolzenen Röhren nach einigen Tagen braunes flüss. Monochlorid, ohne dass freies Cl auftritt; die Erscheinung ist somit nicht als Dissociation des JCl_3 aufzufassen, sondern hat ihren Grund in einer nachträglichen Wirkung des JCl_3 auf das darin befindliche unveränderte J. Eine vollkommenere Wirkung des Cl wird zwar bei der Reaktion desselben auf Joddampf (vergl. Brenken) erreicht; doch weitaus sicherer ist es, Cl auf HJ einwirken zu lassen, wobei $HJ + 2Cl_2 = JCl_3 + HCl$ geben. Christomanos empfiehlt, den HJ in mit Cl gefüllte Cylinder oder tiefe Flaschen eintreten zu lassen. Sofort beim Zusammentreffen der beiden Gase bildet sich ein weisser dichter Nebel von HCl,

in welchem sich goldgelbe Flimmerchen strahlenartig nach den Wänden der Gefässe bewegen. Arbeitet man mit einem Strome von luftfreiem Cl, so erfolgt jedesmal Entzündung des HJ, der mit rother Flamme verbrennt; wenn spontane Entzündung nicht eintritt, so erfolgt sie sicher, wenn man den Strom von HJ etwas erw. Auch umgekehrt lässt sich durch Einleiten von Cl, das man aus engem Glasrohre austreten lässt, in HJ Entzündung des Cl herbeiführen. Wenn HJ im Ueberschusse vorhanden ist, so erscheint der Salzsäuredampf röthlich-violett gefärbt, und sehen dann die darin schwebenden Kryställchen des Trichlorids besonders schön aus.

JCl_3 entsteht ferner bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Jodsäureanhydrid nach: $J_2O_5 + 2PCl_5 = 2JCl_3 + 2Cl_2 + P_2O_5$ (Brenken l. c.), sowie durch Einwirkung von PCl_5 auf JBr_3 (Soubeiran, J. pharm. **23**. 49) und von HJO_3 auf HCl nach: $2HJO_3 + 10HCl = 2JCl_3 + 6H_2O + 2Cl_2$. Die Reaktion erfolgt sowohl mit trockenem HCl, wie auch mit konz. wässeriger HCl oder einem Gemisch von verd. HCl und konz. H_2SO_4 (Serullas, Ditte, A. **156**. 335).

Eigenschaften. Die Bildungswärme beträgt nach Thomsen (Therm. Untersuch. 2. Bd. 307) für direkte Bildung aus (J, Cl^3) 21490 cal. und (JCl, Cl^2) 15660 cal.

Berthelot (C. r. **90**. 841 und **91**. 195) hat aus indirekten Bestimmungen die Zahlen

J fest + Cl_3 Gas	= JCl_3 fest	16300 cal.
J Gas + Cl_3 Gas	= „ „	21700 „
JCl fest + Cl_2 Gas	= „ „	9500 „

abgeleitet.

JCl_3 bildet pomeranzengelbe lange Nadeln, die sich bei längerem Aufbewahren in grosse, durchsichtige, rhombische Tafeln umwandeln; durch Sublimation wird es als citronengelber kryst. Körper mit einem Stiche ins Orange erhalten (Christomanos l. c.), oder als schön gelbe dünne Blättchen (Hannay, Soc. **35**. 169). Nach Stortenbecker (O. **3**. 11) sind vielleicht zwei verschiedene Krystallformen anzunehmen. Nach Christomanos ist das SG. 3,1107.

Den S. in Luft oder indifferentem Gase fand Brenken (l. c.) bei 25°, ebenso Trapp (J. **1854**. 310), Christomanos (l. c.) bei 33°; L. Meyer (B. **1877**. 648) hat die Richtigkeit der letzteren Angabe bestritten. Ueber den S. erh., zeigt JCl_3 Dissociation; in einer Atmosphäre von Cl bei gewöhnlichem Drucke tritt dieselbe nach Brenken bei 67° ein, bei 60° erfolgt Rückbildung des JCl_3; beim Erh. in einem mit Cl gefüllten zugeschmolzenen Glasrohre erfolgt selbst bei 86° keine Dissociation. Nach Melikoff (B. **1874**. 490) tritt selbst bei Ueberschuss von Cl unter dem Drucke einer Atmosphäre bei 77° vollständige Dissociation in JCl und Cl_2 ein. Christomanos gibt an, dass JCl_3 bei 47,5° vollständig vergast ist, wenn es unter Normaldruck in Luft, CO_2 oder Cl erwärmt wird, dass aber im zugeschmolzenen Rohre, somit unter höherem Drucke, der S. verschieden und von der Menge der Substanz abhängig ist: bei 100° erfolgt unter Sieden Zerlegung in JCl + Cl_2. Nach L. Meyer (l. c.) tritt überhaupt Schmelzung nicht ein, sondern sofort Dissociation, deren Verlauf von Druck, T.,

Anwesenheit von Cl beeinflusst wird, und welche sich zwischen 25° und über 80° vollzieht. Stortenbecker (O. 3. 11) gibt an, dass unter starkem Drucke in einer Chloratmosphäre der S. zu 101° gefunden wird und dass JCl_3 als Gas nie existirt, sondern beim Vergasen vollständig dissociirt.

JCl_3 ist ausserordentlich flüchtig; bei —12° tritt durch Ueberleiten eines Stromes trockener Luft bedeutende Gewichtsverminderung ein. Der Geruch ist stechend, es wirkt nicht so heftig auf die Schleimhäute wie JCl, die Haut ätzt es stärker als J, und die von JCl_3 hervorgebrachten Flecken schwinden durch Waschen mit NH_3 nicht (Christomanos l. c.).

Nach Riedel (Arb. des Kais. Ges.-Amtes. 2. 466) hat es, in wässeriger Lsg. 1 : 1000 angewendet, stark antiseptische Eigenschaften und tödtet selbst widerstandsfähige Bacillensporen in relativ kurzer Zeit; dabei ist es nicht so giftig, dass bei seiner Verwendung Intoxikationen zu befürchten wären.

In H_2O ist Trichlorid nach Bornemann (l. c.) zum Theil unverändert lösl., so dass es aus einer Lsg. durch Abdampfen im Vakuum wieder erhalten wird, zum Theil zerfällt es mit H_2O nach: $2JCl_3 + 3H_2O = HJO_3 + JCl + 5HCl$ (Schützenberger, Z. 5. 1, Trapp, J. pr. 63. 108), ohne jodige Säure zu bilden, wie man erwarten sollte. Da JCl_3 mit Alkalien Jodat neben sich ausscheidendem J liefert, folgert Philipp (B. 1870. 4), dass JCl_3 überhaupt keine selbstständige Verbindung, sondern eine Molekularverbindung von $JCl + Cl_2$ ist. Nach Christomanos wird es aus einer wässerigen Lsg. durch vorsichtiges Zufügen von konz. H_2SO_4 als Anfangs käsiger weisser, nachher pomeranzengelb und dichter werdender Niederschlag gefällt. Wird J in H_2O suspendirt und Cl eingeleitet, so löst es sich unter Bildung von JCl_3 auf; nach Bornemann (l. c.) bedarf es hiezu um so mehr Cl, je grösser die angewendete Menge H_2O ist. Wenn auf 1 Thl. J 10 Thle. H_2O genommen werden, so bildet sich beim Sättigen mit Cl nur Jodsäure; aus konz. Lsgn. scheidet sich neben Jodsäure auch JCl_3 aus. Die wässerige Lsg. von JCl_3 bläut Stärkelsg. nicht direkt, sondern erst auf Zusatz von Zinnchlorür. In Benzol löst es sich mit dunkel kirschrother Farbe; mit Schwefelkohlenstoff zerfällt es nach Hannay (Ch. N. 37. 224) nach: $4CS_2 + 6JCl_3 = 2CCl_4 + 2CSCl_2 + 3S_2Cl_2 + 3J_2$ unter Bildung von Chlorkohlenstoff, Kohlenstoffsulfochlorid, Chlorschwefel und freiem J. In HCl ist es nach Bornemann ohne Ausscheidung von J lösl., auf Jodsäureanhydrid und -Hydrat ist es ohne Wirkung (Brenken l. c.). H ist nach Christomanos bei gewöhnlicher T. ohne Einwirkung; bei mässig erwärmtem JCl_3 erfolgt Bildung von $JCl + 2HCl$; wird dagegen erh. H zu JCl_3 geleitet, so geräth dieses ins Glühen und es bilden sich HCl, HJ und J. In einer NH_3-haltigen Atmosphäre bildet es dichte weisse Nebel; mit NH_3 im Ueberschusse entstehen Jodstickstoff, NH_4Cl und NH_4J (Christomanos); festes K entzündet sich nicht sofort damit, dekrepitirt aber heftig beim Reiben mit einem Glasstabe; HgO gibt beim mässigen Erwärmen $HgCl_2$ und HgJ_2, das entweichende Gas enthält Cl und O, vielleicht auch Chlormonoxyd Cl_2O (Brenken l. c.). In wässeriger Lsg. mit Ag_2O geschüttelt, liefert es AgCl und Jodsäure, mit überschüssigem Ag_2O in der Wärme auch überjodsaures Silber (Philipp l. c.). Die Chlorirung

organischer Substanzen wird durch JCl_3 ausserordentlich gefördert; sie schreitet bei Gegenwart desselben weiter vor als ohne dieselbe.

Wird das J im Trichlorid dreiwerthig genommen, so ist seine Konstitution $J\begin{matrix}-Cl\\-Cl\\-Cl\end{matrix}$; soll die Verbindung vom einwerthigen J abgeleitet werden, so muss sie als Molekularverbindung $JCl + Cl_2$ angesehen werden; die leichte Dissociirbarkeit der Verbindung würde zu Gunsten dieser Ansicht sprechen, auch die von Philipp (l. c.) betonte Nichtbildung von Joditen mit Alkalien.

JCl_3 wirkt stark desinfizirend und wird als Arzneimittel benutzt.

Bromjod.

Monobromjod.

JBr; MG. 206,30; 100 Thle. enthalten 61,34 J, 38,66 Br.

Zwischen J und Br ist nur die eine Verbindung bekannt, die von Bornemann (A. **189**. 183) zuerst rein dargestellt worden ist, während die von Balard (A. ch. **32**. 337) und Löwig (P. A. **14**. 485) erhaltenen Produkte dies nicht waren.

Die Bildung von JBr erfolgt durch direkte Vereinigung der Elemente bei gewöhnlicher T., indem man Br in mässigem Ueberschusse zu J zutreten lässt und nachher zur Entfernung des unverbunden gebliebenen Br einen Strom trockenen CO_2 darüberleitet; beim Erkalten hinterbleibt JBr als kompakte Masse von der Farbe des J. Es kryst. beim Sublimiren in farrenkrautähnlichen Aggregaten, die bei 36° schmelzen und unter theilweiser Zersetzung destilliren. Es riecht stark nach Br, greift die Schleimhäute heftig an und färbt die Epidermis gelbbraun. In Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist es unverändert mit rothbrauner Farbe lösl., auch in H_2O löst es sich theilweise unverändert, theilweise tritt Zerfall ein; doch ist die Menge des ausgeschiedenen J viel geringer als bei Monochlorjod. Stärkekleister wird rothbraun gefärbt. Der Dampf des JBr ist in einer Schicht von 30 cm Dicke nach Gernez (C. r. **74**. 1190) himbeerfarben, und gibt ein Absorptionsspectrum mit sehr feinen Linien in Roth, Orange und Gelb.

Die Bildungswärme beträgt nach Berthelot (C. r. **90**. 841 und **91**. 195) für J fest + Br flüssig = JBr fest 2470 cal., für J fest + Br fest = JBr fest 2340 cal.

Das von Löwig beschriebene Hydrat $JBr + H_2O$ existirt nach Bornemann (l. c.) nicht; er erhielt in niedriger T. immer nur Krystalle von Eis und JBr. Versuche, ein an Br reicheres Produkt JBr_3 zu erhalten, fielen immer negativ aus; wenn auch Br im Ueberschusse angewendet wurde, schieden sich aus der rothbraunen Flüss. beim Abkühlen nur feste Massen von JBr neben dem unverbundenen Br ab.

Sommaruga und Zeisel.

Fluor.

Fl; AG. 19,06; MG. wahrscheinlich 38,12, entsprechend der Molekularformel Fl_2; W. 1.

Geschichtliches. Basilius Valentinus (Ende des 15. Jahrh.) und Agricola (Mitte des 16. Jahrh.) erwähnen den Flussspath, der als Zuschlag beim Schmelzen von Erzen angewandt wurde. Das Leuchten des Flussspathes beim Erw. wird zuerst von Elsholz 1677 erwähnt. Die Aetzung von Glas durch Flussspath und Vitriolöl war 1670 einem Nürnberger Künstler Schwanhardt bekannt geworden; die ätzend wirkende Substanz wurde 1771 von Scheele als eine eigenthümliche Säure angesprochen. Da Scheele anfangs in gläsernen Apparaten operirte, so hatte er statt Flusssäure Kieselfluorwasserstoff in Händen gehabt, und erst bei Wiederholung der Versuche in Bleigefässen (auf Anregung von Meyer in Stettin) erhielt er 1781 wirklich HFl. Als Wasserstoffverbindung wurde der Körper erst von Ampère 1810 bezeichnet und das darin enthaltene Element, das er als Phtor, φθόριος zerstörend, benannt haben wollte, neben das Cl und J gestellt.

Das Fl selbst hat erst 1886 Moissan durch Elektrolyse von wasserfreiem HFl erhalten, nachdem bis dahin wohl alle Versuche, dieses Element zu isoliren, fehlgeschlagen hatten.

Vorkommen. Fl findet sich nicht im freien Zustande in der Natur, hingegen als $CaFl_2$ im Flussspath oder Fluorit, und als $Al_2Fl_6 . 6NaFl$ im Kryolith, als Fluorcerium im Fluocerit, als Fluoryttrium mit Fluorcalciumcerium im Yttrocerit, als Fluorcerium mit Ceriumkarbonat und Lanthankarbonat im Hamartit. Kleine Mengen von Fl finden sich im Apatit $3Ca_3P_2O_8$, $Ca(Fl_2Cl_2)$, den unreineren Arten von Calciumphosphaten, Phosphorit, Staffelit, Sombrerit, in Verbindung mit Silikaten im Amphibol, Amianth, Apophyllit, Chondrodit, Magnesia- und Kaliglimmer, Lepidolith, Leukophan, Pyrochlor, Kapholith, Topas, ferner in manchen Feldspathen, Arragoniten, Kalkspathen, in oolithischem und tertiärem Kalkstein. Rammelsberg (A. B. 1880. 777) hat Fl auch in den letzten Mutterlaugen der Sodafabrikation nachgewiesen, und zwar findet es sich in diesen als $NaFl . 2Na_3PO_4 . 18H_2O$. Ob die aus dem Flussspath von Wölsendorf, der beim Zerschlagen einen intensiven Geruch zeigt, entstehende gasförmige Substanz etwa freies Fl ist, das sich durch Dissociation des darin enthaltenen Certetra-

fluorides (vergl. Brauner, B. **1881**. 1944) bildet, ist ungewiss; Schafhäutl (J. **1858**. 738) hat dieses Gas für unterchlorige Säure, die sich aus $Ca(OCl)_2$ bildet, Schrötter (J. **1860**. 58) für Ozon, Schönbein für Antozon gehalten. Kleine Mengen von Fluorcalcium finden sich in den Knochen des Menschen und der Säugethiere (Berzelius, Nicklès, J. pharm. [3] **38**. 182; Heintz, P. A. **77**. 267; Zalesky, J. **1866**. 757; Göbel, J. **1862**, 549; Greene, J. 1853. 615; Claus, J. 1852. 987; Baumert, J. **1851**. 595), im Email der Zähne (Morechini **1803**; Hoppe, J. **1862**. 547; Wicke, A. **90**. 100); an diese Stellen kann das Fl nur durch das Blut gelangen und demzufolge muss es auch in der Nahrung, den Pflanzen, sowie der Milch der Herbivoren, vorkommen; im Blute und im Gehirn hat es Horsford (A. **139**. 202), in der Milch Wilson (Ch. G. **1850**. 366) gefunden. Fl wurde von Salm-Horstmar in der Asche von Lycopodium (0,4%), von Wilson in Equisetum, Bambusa, in Holz, Stroh u. s. w., auch in Steinkohle nachgewiesen. Auch im Meer- und Flusswasser sind Spuren von Fluorverbindungen gefunden worden (Nicklès, Journ. Pharm. [3] **38**. 182; Mène, C. r. **50**. 731; Pflughaupt, Dissert. Göttingen **1863**; Wilson, J. **1849**. 611; Forchhammer, J. **1849**. 612; **1850**. 621; Marchand, J. Pharm. [3] **38**. 131).

Darstellung. Moissan (C. r. **102**. 1543, **103**. 203, 256) erhielt Fl durch Elektrolyse von HFl, der nach Fremy (A. ch. [3] **47**. 5) durch Erh. von KFl.HFl unter Anwendung grösster Vorsicht wasserfrei dargestellt worden war. Der Apparat bestand aus einem U-Rohr aus Pt, an dessen beiden Schenkeln Röhren aus Pt zur Ableitung der bei der Elektrolyse auftretenden Gase angebracht waren. Die beiden Schenkel waren mit Stöpseln aus Flussspath verschlossen, durch welche die drahtförmigen Elektroden hindurchgingen. Die —El. bestand aus reinem Pt, die +El. aus einer Legirung von 90 Pt und 10 Ir. Das Rohr wurde sorgfältig getrocknet und mit Chlormethyl gekühlt. Der flüss. HFl wurde bei —23° dem Strom von 20 grossen Bunsenelementen ausgesetzt. Völlig wasserfreier HFl hält einen Strom von 25 Ampère völlig an; bei Gegenwart von wenig H_2O leitete HFl den Strom unter Zersetzung des H_2O und Bildung von Ozon, bis er wasserfrei geworden war. Um den HFl leitend zu machen, wurde vor Schliessung des Stromes eine kleine Menge von getrocknetem und geschmolzenem Kaliumwasserstofffluorid zugesetzt. In dieser Weise geht die Zersetzung kontinuirlich vor sich, man erhält am —Pole H, am +Pole Fl. Statt reinem HFl kann auch reines, völlig trockenes Kaliumwasserstofffluorid elektrolysirt werden.

Nach den Mittheilungen Moissan's über die Darstellung des Fl ist verständlich, wesshalb alle früheren Versuche zur Isolirung desselben keinen oder zweifelhaften Erfolg haben konnten.

Davy (Gilb. Ann. **35**. 452) leitete Cl über Fluorsilber bei höherer T. in einer Glasröhre; es bildete sich AgCl und O. Wahrscheinlich war nicht jede Spur von H_2O bei diesem Versuche ausgeschlossen und das entstandene Fl hatte auf dieses zersetzend gewirkt. Bei derselben Zersetzung im Platingefässe entstand Fluorplatin, wesshalb Davy die Anwendung von Gefässen aus Flussspath zur Darstellung von Fl vorschlug. Die Brüder Knox (J. pr. 9. 118; vergl. Pfaundler, A. W.

46. 258) erwärmten trockenes Fluorquecksilber mit trockenem Cl in einem mit einer Platte von Flussspath bedeckten Flussspathgefässe, und erhielten neben Hg_2Cl_2 ein grüngelbes Gas, das an der Luft keine Nebel bildete und eine aufgelegte Glasplatte anätzte. Dieses Gas könnte Fl gewesen sein, doch ist das zweifelhaft, da nach Finkener (J. pr. **89.** 143) Fluorquecksilber nicht wasserfrei zu erhalten ist. Bei der Elektrolyse von wasserfreiem HFl unter Anwendung einer + Elektrode aus Kohle erhielten die Brüder Knox (J. pr. **20.** 172) an dieser ein farbloses, Lackmus bleichendes und Au langsam angreifendes Gas. Louyet (Pharm. C. Bl. **1847.** 321) zersetzte Fluorquecksilber in Gefässen aus Flussspath mit Cl in höherer T.; das von ihm erhaltene Gas war farblos, griff Glas nicht an, zersetzte H_2O schon bei gewöhnlicher T. und verband sich mit Ausnahme von Au und Pt mit allen Metallen. Ein von Kämmerer (J. pr. **85.** 457) in einer luftleer gemachten und zugeschmolzenen Röhre durch Einwirkung von J auf wasserfreies AgFl erhaltenes, farbloses Gas wirkte auf Hg nicht ein und kann nach Moissan keinesfalls Fl gewesen sein. Fremy (A. ch. [3] **47.** 5) gibt an, durch Einwirkung von O und Cl auf $CaFl_2$, das in einer Platinröhre zum Glühen erh. wurde, ein Gas erhalten zu haben, das Glas stark angriff, von KOH absorbirt wurde, aus Jodiden J abschied und H_2O zersetzte.

Dass durch Einwirkung von Flussspath auf Braunstein und H_2SO_4 (Baudrimont, J. pr. **7.** 447) oder von Flussspath auf Kaliumhypermanganat und H_2SO_4 (Phipson, J. pr. **88.** 63), sowie durch Einwirkung von Kryolith auf Bleisuperoxyd und pyroschwefelsaures Kalium (Reinsch, N. Jahrb. Pharm. **12.** 1) kein Fl erhalten werde, unterliegt keinem Zweifel, da nur bei absolutem Ausschlusse jeder Spur von Feuchtigkeit Fl frei erhalten werden kann, sonst aber stets HFl und O_3 oder O entstehen. Bei der Elektrolyse von KFl.HFl vermochte Gore an der Platinanode kein Gas zu beobachten (B. **1869.** 62; **70.** 38; **71.** 131). Das Gas, welches Prat (J. **1867.** 175) durch Erh. von KFl mit $KClO_3$ oder KNO_3 erhielt und für ein Gemenge von Fl und O hielt, ist nach Cillis (J. **1868.** 176) lediglich O.

Eigenschaften. Fl ist nach Moissan (C. r. **109.** 937) ein Gas von höchst unangenehmem, einigermassen an unterchlorige Säure erinnerndem Geruche; es zeigt in 1 m langer Schicht eine Farbe ähnlich der des Cl und kein Absorptionsspectrum; das leuchtende Spectrum, welches entsteht, wenn Funken zwischen in Flussspathstopfen eingeschlossenen Golddrähten überspringen, zeigt 13 Linien, sämmtlich im rothen Theile des Spectrum. Das SG. des H = 0,06927 gesetzt, fand Moissan (C. r. **109.** 861) im Mittel SG. des Fl = 1,265, ber. für Fl_2 1,316.

Fl hat das grösste Bestreben, sich mit anderen Elementen zu verbinden. Si verbrennt in Fl mit grossem Glanz zu $SiFl_4$; ebenso kryst. B, wenngleich schwieriger als Si, zu Borfluorid, Se und Sb vereinigen sich mit Fl unter Erglühen; S entzündet sich darin, auch J gibt eine blasse Flamme. H_2O wird (Moissan, C. r. **109.** 937) schon in der Kälte zersetzt. Lässt man zu in einer 0,5 m langen Platinröhre enthaltenem Fl etwas H_2O treten, so entsteht eine solche Menge von O_3, dass die Röhre von einem indigblauen Gase erfüllt erscheint. Die Farbe hält nur einige Minuten an und verschwindet dann infolge der Zer-

setzung des O_3. Metalle werden weniger energisch angegriffen, weil das oberflächlich entstehende Metallfluorid die weitere Einwirkung des Gases hindert. Hg bindet Fl quantitativ zu Quecksilberfluorür. Pulverförmiges Fe und Mn brennen nach gelindem Erhitzen unter Funkensprühen; ebenso erglühen K und Na unter Bildung von Fluoriden. Reiner nicht geglühter Lampenruss vereinigt sich mit Fl bei gewöhnlicher T. unter Erglühen (Moissan, C. r. **110**. 276); von Staub befreite Holzkohle bei 50 bis 100°; Eisengraphit reagirt erst bei Dunkelrothgluth, Ceylongraphit und Retortenkohle bei Rothgluth, Diamant wird auch bei dieser T. nicht angegriffen. Stets entsteht gasförmiges Kohlenstofffluorid CFl_4. Alk., Ae., Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl, Petroleum fangen in Berührung mit Fl sofort Feuer, Kork verkohlt sofort darin.

Das AG. des Fl wurde von Davy (Phil. Trans. **1814**. 64) durch Ueberführen von Fluorcalcium in Calciumsulfat zu 18,82 (O = 16) gefunden; Berzelius hatte (1818) aus der Analyse von AgFl und $BaFl_2$ 19,168 und 19,165 erhalten; Louyet fand (A. ch. [3] **25**. 291) auf gleichem Wege 19,0, Dumas (A. ch. [3] **55**. 169) aus den Fluoriden von Ca, K und Na und ebenso De Luca (C. r. **51**. 290) 18,96, alle diese Zahlen nach der Neuberechnung von Meyer und Seubert (Meyer und Seubert, Die Atomgewichte der Elemente, Leipzig 1883). Christensen (J. pr. **35**. 541) untersuchte Manganifluorammonium $Mn_2Fl_6, 4NH_4Fl$ jodometrisch und erhielt für H = 1 Fl = 18,96, für O = 16 Fl = 18,99. Moissan (C. r. **111**. 570) verwandelte kryst. NaFl, synthetisches $CaFl_2$ und $BaFl_2$ in die Sulfate und fand unter Zugrundelegung der Aeq. für Na = 23,05, S = 16,037 und O = 8, für die drei ausgeführten Reaktionen in derselben Reihenfolge Fl = 19,04 bis 19,08, 19,02 bis 19,08, 19,05 bis 19,09. Er sieht die Mittelzahl 19,05 als die richtigste an.

Die W. des Fl wird gewöhnlich = 1 gesetzt; doch nehmen Blomstrand (Chemie der Jetztzeit. Heidelberg. **1869**. 210 und 341) wegen der sauren Fluoride und Thomsen aus dem gleichen Grunde, wie auch auf Grund der bei der Sättigung von Kieselsäure mit HFl beobachteten Wärmeentwickelung das Fl zweiwerthig, das AG. = 38, und schreiben die Flusssäure $H\overset{II}{Fl_2}H$.

Fluorwasserstoff.

Flusssäure.

HFl, in wässeriger Lsg. wahrscheinlich H_2Fl_2; MG. 20,06;
100 Thle. enthalten 4,99 H, 95,01 Fl.

Geschichtliches. HFl wurde zum ersten Male rein in wässerigem Zustande 1784 von Scopoli unter Anwendung von silbernen, innen vergoldeten Gefässen dargestellt; vergl. auch bei Fl (S. 579).

Darstellung. Fl und H vereinigen sich noch leichter als Cl und H. In dem von Moissan (C. r. **103**. 203 und 256) zur Darstellung des Fl benutzten Apparat erfolgte nach Abstellung des Stromes, der zur Elektrolyse des HFl gedient hatte, eine Vereinigung von Fl und

H unter Explosion bei gewöhnlicher T., obwohl das Licht in dem Metallgefässe kaum eine chemische Wirkung geäussert haben konnte.

Um ganz reinen, wasserfreien HFl zu erhalten, wird nach Fremy (A. ch. [3] **47.** 5) Kaliumwasserstofffluorid bei 100° getrocknet, und in einer Platinschale sofort über H_2SO_4 in das Vakuum, in dem sich überdies einige Stangen frisch geschmolzenen KOH befinden, gebracht. Das KOH wird durch 14 Tage jeden Morgen erneuert, der Druck auf höchstens 2 mm erhalten und die vollständige Austrocknung des Salzes noch dadurch befördert, dass es täglich in einem eisernen Mörser frisch zerrieben wird. Erst wenn es ganz staubtrocken ist, wird es in einer frisch ausgeglühten Platinretorte zuerst ganz mässig erh., um eine ganz schwache Entwickelung einzuleiten. Das anfangs auftretende Gas, welches noch Spuren von Feuchtigkeit enthalten könnte, wird getrennt aufgefangen, und erst nach einiger Zeit das bei stärkerem Erh. sich bildende Gas in eine Platinvorlage geleitet, die in einem Gemenge von Kochsalz und Schnee gekühlt wird. (Vergl. Gore, Soc. [2] **7.** 368.) Nach Louyet (Pharm. C. Bl. **1847.** 321) bildet sich auch beim Erh. von AgFl im Wasserstrome nach: $2\,AgFl + H_2 = Ag_2 + 2\,HFl$, sowie bei Einwirkung von trockenem H_2S auf $PbFl_2$ wasserfreier HFl.

Flussspath, $CaFl_2$, und Kryolith, $Al_2Fl_6 . 6\,NaFl$ geben bei mässigem Erw. mit konz. H_2SO_4 in Gefässen aus Pt oder Pb HFl neben Gips, resp. Alaun und Natriumsulfat: $CaFl_2 + H_2SO_4 = 2\,HFl + CaSO_4$; $Al_2Fl_6 . 6\,NaFl + 6\,H_2SO_4 = 12\,HFl + Al_2Na_2(SO_4)_4 + 2\,Na_2SO_4$.

Zur Darstellung grösserer Mengen nicht absolut reiner, wässeriger HFl aus Flussspath und konz. H_2SO_4 dient ein tiegelartiges Bleigefäss mit bleiernem helmartigem Aufsatze und seitlicher Ansatzröhre. Die beiden Theile des Apparates werden durch Gipsbrei gedichtet; das entweichende Gas wird in H_2O aufgefangen. Pb wird durch HFl nur ganz wenig angegriffen, da das zuerst entstehende $PbFl_2$ auf dem Metalle fest haftet und eine fernere Einwirkung der Säure hindert. Die Beschickung soll aus einem nicht allzu dicken Brei von Flussspath und konz. H_2SO_4, nach Luboldt (J. pr. **76.** 330) aus 1 Thle. $CaFl_2$ und 2 Thln. konz. H_2SO_4, bestehen, um Erstarren der Masse und Schmelzen des Pb zu vermeiden. Bei Benutzung einer Platinretorte empfiehlt Stuart (Am. Chem. 1872. **2.** 384) dem Flussspathe Gips zu gleichen Gewichtsmengen zuzusetzen, weil sich dann der Rückstand ohne Beschädigung des Metalles leicht entfernen lässt. Zur Aufsammlung der rohen HFl in H_2O werden meist nach Städeler Flaschen aus Guttapercha benutzt. Sie sind billig, doch ist die Säure, die längere Zeit darin aufbewahrt wird, stets mehr oder weniger mit Bestandtheilen der Guttapercha verunreinigt. Besser sind Flaschen aus Hartkautschuk. Enthält der Flussspath Metallsulfide (mit denen er gewöhnlich zusammen vorkommt), so wird die wässerige Säure H_2S-haltig, und trübt sich nach einiger Zeit durch Ausscheidung von S; nicht zu konz. Säure kann durch Papier filtr. werden. Enthält der Flussspath Kieselsäure, Quarz oder Silikate, so geht Kieselfluorwasserstoffsäure in das Destillat über, die durch einfache Dest. der rohen Säure nicht entfernt werden kann. Man muss die Kieselfluorwasserstoffsäure durch KFl als schwerlösl. Kaliumsalz fällen und nach dem Dekantiren die Säure dest., oder man verd. sie mit H_2O, wodurch Kieselsäurehydrat gefällt wird, filtrirt und stellt Kaliumhydrofluorid KHFl dar, welches durch Dest. zersetzt wird.

Zur Darstellung reiner wässeriger HFl aus käuflicher fällt man nach Gore (Soc. [2] 7. 368), aus der verd. rohen Säure Schwermetalle (besonders Pb) durch H_2S, Kieselflusssäure durch Kaliumkarbonat, dekantirt, entfernt durch Silberkarbonat etwa vorhandenen H_2S, filtr. und dest. aus einem Bleiapparate mit Platinrohr. Thorpe und Hambly (Soc. **55**. 103) lassen die käufliche Säure mit übermangansaurem Kalium dest., verwandeln sie sodann durch K_2CO_3 oder KOH in Kaliumhydrofluorid, unterwerfen dieses nach dem Trocknen einer Dest. aus einem Platinapparate und fangen die Säure in H_2O auf. Hamilton (Ch. N. **60**. 252) dest. Rohsäure aus einem Bleitopfe mit darauf passender verbleiter Eisenplatte und kondensirt die höchstens 25%ige Säure in einem Kühler mit dünnwandigem Kautschukschlauch statt des üblichen Kühlrohres; die zuerst übergehende Säure lässt man in H_2O treten, bis keine Kieselsäure sich mehr ausscheidet und wechselt dann die Vorlage. Um auch aus kieselsäurehaltigem Flussspathe von $SiFl_6H_2$ freie HFl zu erhalten, lässt man das Gemenge von $CaFl_2$ und H_2SO_4 einige Tage vor der Dest. in der Kälte stehen bis alles Si als $SiFl_4$ entwichen ist. Befindet sich während der Dest. das H_2O, welches die übergehende HFl aufnehmen soll, in einer innerhalb der topfartigen mit Helm und Abzugsrohr versehenen Vorlage frei stehenden Platinschale, so erhält man auch mittelst eines bleiernen Destillirapparates bleifreie Säure (Briegleb, A. **111**. 380; Strohmeyer, A. **100**. 96; Dexter, Z. **1866**. 512).

Eigenschaften. Reiner HFl ist sehr dünnflüss. und beweglich, farblos, siedet bei 19,5° (Fremy; Moissan l. c.), erstarrt bei —102,5° zu einer durchsichtigen kryst. Masse, wird in noch niedrigerer T. weiss und undurchsichtig und schmilzt bei —92,3° (Olszewski, M. **7**. 371); SG. bei 12,78° 0,9879, H_2O von gleicher T. = 1 gesetzt. (Gore l. c.). Er ist äusserst hygroskopisch und bildet an feuchter Luft dichte weisse Nebel. Seine D. haben Thorpe und Hambly (l. c.) oberhalb 88° konstant und entsprechend der Formel HFl gefunden. Mallet (A. 3. 189 auch Ch. N. **44**. 164) erhielt jedoch bei einer nach Dumas in einem innen mit Paraffin überzogenen Glasballon ausgeführten Bestimmung bei 30° D. = 39,32 entsprechend der Formel H_2Fl_2. Die Säure scheint sich demnach bei niedriger T. zu polymerisiren. Zwischen 26° und 88° nimmt D. allmählich ab.

Die Bildungswärme fanden Berthelot und Moissan (C. r. **109**. 209) für H + Fl = HFl Gas + 37,6 Cal., H + Fl = HFl gelöst + 49,4 Cal.

Nach Bleekrode (P. A. [2] **3**. 161) ist sie ein sehr schlechter Leiter der Elektrizität; nach Gore leitet sie bei Anwendung von Platinelektroden den galvanischen Strom besser als reines Wasser; nach Hittorf (P. A. [2] **4**. 374) leitet sie überhaupt nicht (vergl. Moissan, C. r. **103**. 203 und 256).

Der Dampf der HFl wirkt äusserst ätzend, ebenso heftig wirkt die flüss. Säure, die auf der Haut anfangs weisse Flecken, später schlecht heilende Geschwüre hervorruft; in grösserer Menge eingeathmet wirkt der Dampf der Säure tödtlich.

Die wasserfreie Säure wirkt bei niedriger T. (—29° bis —18°) nicht auf die Metalle mit Ausnahme der Alkalimetalle, auch nicht auf die Metalloide ein. Die nicht ganz wasserfreie bildet aus Si, Zn, Fe,

Ta deren Fluoride und H. Mit den Anhydriden der H_3PO_4, H_2SO_4, Vanadsäure und Molybdänsäure verbindet sie sich sehr energisch; Borsäure wird in Fluorbor, Kieselsäure, nach Gore bloss feinvertheilte gefällte, in Fluorsilicium verwandelt. Aus den Chloriden des P, Sb, Ti, den Chloriden der Alkalien und alkalischen Erden, sowie den meisten Bromiden und Jodiden werden die betreffenden Halogene durch das Fl der HFl verdrängt. Auf organische Substanzen wirkt sie heftig zerstörend; der Dampf verkohlt Holz, Kork, Papier, und greift selbst Kautschuk, Guttapercha, Wachs heftig an; Terpentinöl wird unter explosionsartiger Einwirkung in eine rothe Flüss. verwandelt; Paraffin widersteht dagegen der Säure.

In H_2O ist die wasserfreie HFl llösl. Ihre konz. wässerige Lsg. ist eine an der Luft rauchende, farblose, stark ätzend wirkende Flüss., die sich ähnlich der HCl verhält. Durch Erh. wird aus einer konz. Säure ein an Säure reicheres, aus verd. dagegen ein an H_2O reicheres Gemenge von Säure und H_2O verflüchtigt; die zurückbleibende Säure hat nach Bineau SG. 1,15 und enthält fast konstant 35,9 % HFl, d. i. soviel als dem Hydrate $HFl.2H_2O$ entspricht. Nach Roscoe ist diese Säure nicht als ein solches Hydrat zu betrachten, da der Gehalt dieser Säure vom Drucke während des Siedens abhängig ist. Der Destillationsrückstand enthält je nach dem Drucke zwischen 36 und 38 % HFl, und gibt über Kalk noch bis auf einen Gehalt von 32,5 bis 33,7 % Säure ab, wogegen eine schwächere Säure sich bis zu einem Gehalt von 32,2 bis 32,4 % konz. H_2O, das nur wenig HFl enthält, zeigt einen wesentlich niedrigeren Gefrierpunkt als reines H_2O (Gore).

Nach Gore (Lond. Soc. Proc. **17**. 256) liefert die Elektrolyse verd. Lsgn. von HFl am +Pole nur O_3, indem nur das H_2O zerlegt wird; in konz. Lsgn. von 80 % Gehalt dagegen wird HFl zerlegt, und das vorübergehend frei werdende Fl verbindet sich mit dem Pt der Elektrode zu Fluorplatin.

Die wässerige Lsg. des HFl wirkt ähnlich wie die gleiche Lsg. des HCl; sie löst Metalloxyde, Hydroxyde und alle Metalle, die mit HCl H entwickeln, überdies Cu und Ag, die von HCl nicht angegriffen werden, zu Fluoriden. Auch Si, Zr, B, Ta gehen in Lsg.; HFl wirkt in freiem Zustande, wie auch in Form des K-, Na-, NH_4-Salzes, sogar der Kieselfluorwasserstoff-Verbindungen, stark antiseptisch; eine Lsg. von 0,6 % Na_2SiFl_6 wirkt energischer als eine Lsg. von 0,17 % $HgCl_2$ (Thomsen, Ch. N. **56**. 132); eine geringe Menge von HFl wirkt verzögernd auf die Vergährung der Dickmaische (Heinzelmann, Zeitschr. Spir. Ind. **13**. 267), wie auch der Melasse (derselbe, ib. **13**. 247).

Anwendung findet HFl zur Zersetzung von Kieselsäure und Kieselsäureverbindungen. Auf kryst. Kieselsäure, Quarz, wirkt sie nach Mac Intosh (Ch. N. **54**. 102) viel langsamer als auf wasserhaltige amorphe Kieselsäure, Opal, ein. Die Wirkung auf freie wie in Verbindungen vorkommende Kieselsäure ist chemisch dieselbe und erfolgt nach: $SiO_2 + 4HFl = SiFl_4 + 2H_2O$. Glas, ein Gemenge von Calciumsilicat und Natrium- und Kaliumsilicat, wird von HFl geätzt, die glatte Oberfläche erscheint nach der Einwirkung durch Lsg. von Kieselsäure zerfressen. Gasförmiger HFl erzeugt matte, HFl-Lsg. selbst in konz.

Form bei Anwesenheit oder Abwesenheit von konz. H_2SO_4 stets durchsichtige Aetzungen. Als Ursache der Mattätzungen ist nach Reinitzer (D. 262. 322) die oberflächliche Bildung kleiner Kryställchen der Ca-, Na- und K-Verbindungen der Kieselfluorwasserstoffsäure erkannt worden. Für Theilungen von Thermometern, Büretten, Eudiometern etc. zieht man Aetzungen mit gasförmigem HFl vor, weil dadurch die Ablesungen an solchen Instrumenten sehr erleichtert sind. Der Glasgegenstand, auf dem eine Skala, Theilung u. s. w. eingeätzt werden soll, wird mit einer Schicht eines Körpers (Wachs mit Mastix etc.) überzogen, der von HFl nicht angegriffen wird; man ritzt in denselben möglichst scharf die Theilstriche ein, um das Glas blosszulegen und setzt den Gegenstand bei gewöhnlicher T. den sich aus einem Brei von Flussspath und viel konz. H_2SO_4 entwickelnden Dämpfen in möglichster geringer Entfernung aus. Zur Erzielung sehr feiner Aetzungen genügt die Einwirkung während ca. 5 Min.; gröbere Theilungen (Büretten etc.), die mit freiem Auge abgelesen werden, erfordern eine längere Einwirkung. Nach beendeter Aetzung wird der geätzte Gegenstand sofort gut mit H_2O abgespült und dann der Deckgrund entfernt. Durch das Abspülen werden die letzten Spuren von HFl, wie auch die gebildeten Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure entfernt, und die geätzten Striche erscheinen scharf begrenzt. Geschieht dies nicht, so sieht die Theilung gewöhnlich zerfressen aus.

Bei der Analyse von Silicaten entwickelt man HFl in Bleitöpfen mit doppeltem Boden, von denen der untere mit Flussspath-H_2SO_4-Brei bedeckt wird, indess auf dem oberen durchlöcherten die Platinschalen oder Tiegel mit den aufzuschliessenden Substanzen sich befinden, oder man verwendet ein Gemenge rückstandfreier HFl-Lsg. und konz. HCl, und überlässt die aufzuschliessenden Körper 1 bis 2 Tage der Wirkung der Säure bei gewöhnlicher oder nur mässig höherer T. Wenn ein solcher Aufschluss als gelungen gelten soll, so müssen die Silicate völlig gelöst sein. (Näheres in allen grösseren Handbüchern der analytischen Chemie.)

Konstitution. HFl wird gewöhnlich als einbasische Säure, die sich von dem einwerthigen Fl ableitet, betrachtet. Wie oben angegeben, liegen Zahlen vor, die diese Molekulargrösse bestätigen (Thorpe und Hambly), wie auch solche, die die doppelte Molekulargrösse, somit die Formel H_2Fl_2 (Mallet) ergeben. Letztere Zahl ist insofern von Wichtigkeit, als sie mit der Monovalenz des Fl nicht in Uebereinstimmung gebracht werden kann.

Blomstrand (Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1869. 210 und 341) findet einen Beweis für die Formel H_2Fl_2 in der Zusammensetzung der sogen. sauren Fluoride von der Formel $HRFl_2$, die er nicht als Molekularverbindungen RFl.HFl ansieht, sondern von einem zweiwerthigen Fl mit dem AG. 38 ableitet und als Analoga des H_2O und H_2S als $H—Fl_2—R$ betrachtet.

Die sich sonst so sehr ähnlichen Körper Cl, Br, J, Fl zeigen in weitaus der grösseren Zahl von Verbindungen, die von ihnen bekannt sind, die grösste Uebereinstimmung; in einzelnen Fällen dagegen ergeben sich zwischen den Verbindungen des Fl und denen der anderen Halogene sehr bemerkliche Differenzen.

So sind die Silberverbindungen von Cl, Br und J in H_2O unlösl., AgFl dagegen lösl.; die Verbindungen von Cl, Br und J mit den Metallen der Erdalkalien und mit Cu lösl., die entsprechenden Fluorverbindungen dagegen unlösl. Während in diesen Salzen somit keine Uebereinstimmung bezüglich der Eigenschaften zu konstatiren ist, sind viele lösl. Cl-, Br-, J-Metalle mit den entsprechenden Fluorverbindungen isomorph. Aus den Untersuchungen Thomsen's über die Wärmeentwickelung bei der Umsetzung von HFl mit Kieselsäure und Borsäure (Thermochem. Unters. 2. Bd. 415 und 421) ergibt sich, dass HFl in wässeriger Lsg. wie eine einbasische Säure HFl_2H reagirt. Wird Kieselsäure in wässeriger Lsg. mit HFl zusammengebracht, so wächst die Wärmetönung proportional mit der Menge von HFl, bis dieselbe 8 Mol. HFl auf 1 Mol. $Si(OH)_4$ beträgt, über diese Menge hinaus bis zum Verbrauche von 10 Mol. HFl nimmt sie pro Mol. HFl etwas ab und ist mit dem 10. Mol. HFl beendigt, wie dies aus der von Thomsen gegebenen Tabelle ersichtlich ist.

n	(SiO_2, Aq, n HFl, Aq)	
2,46	13664 cal.	= n 5547 cal.
4,92	28008 „	= n 5693 „
6,00	33084 „	= n 5514 „
7,38	42768 „	= n 5795 „
8,00	45108 „	= n 5639 „
9,84	49140 „	= n 4994 „
10,00	51408 „	= n 5141 „
12,00	49104 „	= n 4092 „

Die Wärmeentwickelung für das 8. bis 10. Mol. HFl beträgt nur etwa die Hälfte der für das 1. bis 8. Mol. entwickelten. Thomsen vergleicht die Reaktion zwischen Kieselsäure und HFl mit derjenigen zwischen einer Säure und einer Base und drückt den Vorgang durch das Schema:

$$Si\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\\-OH\end{matrix} + \begin{matrix}H.Fl_2H\\H.Fl_2H\\H.Fl_2H\\H.Fl_2H\end{matrix} = Si\begin{matrix}-Fl_2H\\-Fl_2H\\-Fl_2H\\-Fl_2H\end{matrix} + \begin{matrix}H.OH\\H.OH\\H.OH\\H.OH\end{matrix}$$

aus und kommt zu dem Schlusse, dass in wässeriger Lsg. die Fluorwasserstoffsäure $H.Fl_2H$, das $Fl_2 = 38$ zweiwerthig ist. Versuche mit Borsäure stehen mit dieser Annahme im Einklange.

Die Neutralisationswärme der HFl durch NaOH fand Thomsen (Therm. Unters. 1. Bd. 158) gleich 16272 cal., somit grösser als für irgend eine andere Säure.

Diese auffallend hohe Neutralisationswärme zeigt nach Petersen (O. 4. 384) HFl auch anderen Basen gegenüber, und wurden folgende Werthe beobachtet:

KOH	NaOH	LiOH	TlOH
16150 cal.	16270 cal.	16400 cal.	16440 cal.

die somit innerhalb der Fehlergrenzen sich bewegend, als gleich angesehen werden dürfen. Werden die Hydroxyde von Ba, Sr und Ca in

solcher Verdünnung angewendet, dass es nicht zur Ausscheidung der betreffenden Fluoride kommt, so sind auch die Werthe für diese Basen nicht sehr verschieden von den vorstehend gegebenen. Kommt es dagegen in konzentrirteren Lsgn. zu Fällungen, so sind die Präcipitationswärmen verschieden und betragen für

$BaFl_2$	$SrFl_2$	$CaFl_2$
1900 cal.	2100 cal.	2700 cal.

Die Differenzen zwischen den Neutralisationswärmen von Al, Mn, Co, Ni, Cu, Cd, Zn, Mg mit HFl und HCl sind sich nahezu gleich, und betragen im Mittel 5207 cal. mit 0,5 bis 0,6 % grösster Abweichung vom Mittel für das Co.

Die Avidität der HFl für NaOH ist nach Thomsen (Therm. Unters. 1. Bd. 159) ausserordentlich gering, = 0,05, wenn die der HNO_3 oder HCl, die gleich sind, gleich 1 gesetzt wird.

Beim Ueberleiten von HCl über KFl in der Kälte wird nach Berthelot und Guntz (C. r. **98.** 395 und 463) alles Fl durch Cl verdrängt, so dass KCl und HFl entstehen; in höherer T. verdrängt dagegen umgekehrt Fl das Cl. In Lsgn. werden dieselben Reaktionen beobachtet, jedoch ist die Vertheilung der Säuren auf das Metall eine ungleiche. Wie gegen HCl verhält sich HFl auch gegen HNO_3.

HFl gibt neutrale und saure Salze, ausserdem viele Doppelsalze, in denen Fluoride von Metallen sowohl mit Fluoriden anderer Metalle, wie auch nichtmetallischer Elemente verbunden sein können.

Jodpentafluorid.

JFl_5; MG. 221,84; enthält in 100 Thln. 57,04 J, 42,96 Fl.

Dieser Körper, die einzige bekannte Fluorverbindung mit einem der anderen Halogene, ist von Gore (Ch. N. **24.** 291) und Mac Ivor (Ch. N. **32.** 229) durch Einwirkung von J auf AgFl in Platingefässen erhalten worden. Sie ist eine farblose, leichtflüchtige Flüss. ohne Einwirkung auf Hg und glühendes Pt.

Glas wird bei 60°, kryst. Si bei Rothglühhitze, Pt bei Gegenwart von geschmolzenem AgFl angegriffen. An der Luft raucht diese Substanz und zerfällt mit H_2O heftig nach der Gleichung: $JFl_5 + 3H_2O = HJO_3 + 5HFl$.

Die Halogene im Allgemeinen.

Cl, Br, J zeigen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften unverkennbare gegenseitige Beziehungen, denen das natürliche System der Elemente auch entsprechend Rechnung trägt. Sie gehören

in diesem mit Fl der VII. Gruppe an. Fl zeigt als erstes Glied dieser Gruppe ähnlich wie Li, Be, B, C, N und O, die ersten Glieder der vorhergehenden Gruppen, gegenüber den andern Gliedern derselben Gruppe grössere Differenzen in seinem Verhalten als diese unter einander. Diese aparte Stellung des Fl kommt namentlich in dem Mangel einer Sauerstoffverbindung, in den Löslichkeitsverhältnissen der Fluoride, die in vielen Fällen — $CaFl_2$, $BaFl_2$, $SrFl_2$, $MgFl_2$, Al_2Fl_6, AgFl u. s. w. — in geradem Gegensatze zu denen der Chloride, Bromide und Jodide stehen, ferner in der Existenz zahlreicher sogen. saurer Fluoride, der relativ beständigen Bor- und Kieselfluorwasserstoffsäure und endlich in den thermischen Erscheinungen, welche die Fluorverbindungen darbieten. zum Ausdrucke.

Fl, Cl, Br und J besitzen ausgesprochene Eigenfarben, deren Intensität von Element zu Element mit steigendem AG. zunimmt. In ähnlicher Weise wachsen mit den AG. die SG. der flüss., bezw. festen Elemente sowie der Metallglanz, während die Löslichkeit in H_2O und die Schmelzbarkeit abnehmen. Im gasförmigen Zustande nehmen sie unter den Gasen, deren Moleküle wie das der Halogene aus 2 Atomen bestehen, eine besondere Stellung ein. Während das Verhältniss der beiden spez. Wärmen $\left(K = \frac{C_p}{C_v}\right)$ bei O_2, N_2, H_2, CO, NO, HCl nach Regnault zwischen 1,402 und 1,420, nach Masson zwischen 1,390 und 1,409 liegt, findet Strecker $K_{Cl} = 1{,}323$, $K_{Br} = 1{,}293$, $K_J = 1{,}294$ und $\gamma_{Cl} = 0{,}2138$, $\gamma_{Br} = 0{,}2358$ und $\gamma_J = 0{,}2350$, wobei unter γ die spez. Wärme bei konstantem Vol., bezogen auf Luft, deren $C_v = 0{,}1684$ angenommen ist, bedeutet.

Demnach ist beim freien Cl, Br und J das Verhältniss der Energie der fortschreitenden Bewegung der Moleküle zur Gesammtenergie ein anderes als bei den übrigen Gasen mit zweiatomigen Molekülen; während es bei diesen etwas grösser als 0,6 ist, liegt es bei den Halogenen um ein Geringes unterhalb 0,5 (Strecker, P. A. [2] **13**. 20). Gleiches gilt auch (Strecker, P. A. [2] **17**. 85) von den Verbindungen der Halogene unter einander.

Nach Schalfejew (B. **1885**. 96) sind die spez. Vol. der Halogene — für gebundenes Cl 21,24, für freies 27, für gebundenes Br 24,27, für freies 30, für gebundenes J 26, für freies 27 — im Allgemeinen Multipla von 3.

Horstmann (Theoret. Chemie, Braunschweig **1885**. 340) hebt die Analogie zwischen Halogendoppelsalzen einerseits und Sauerstoff- sowie Sulfosalzen andrerseits hervor. Die Doppelhalogenide enthalten ausser Halogen meist zwei Bestandtheile von mehr oder minder entgegengesetztem chemischen Charakter, z. B.:

$$\underset{+}{NaFl} . \underset{-}{BFl_3},\ \underset{+}{2KFl} . \underset{-}{SiFl_4},\ \underset{+}{KFl} . \underset{-}{AsFl_5},\ \underset{+}{2KCl} . \underset{-}{SbCl_3},\ \underset{+}{2KCl} . \underset{-}{BiCl_3},$$

$$\underset{+}{HJ} . \underset{-}{BiJ_3},\ \underset{+}{2KCl} . \underset{-}{SnCl_4},\ \underset{+}{2KCl} . \underset{-}{PtCl_4},\ \underset{+}{NaCl} . \underset{-}{AuCl_3}.$$

Negativ treten hier dieselben Elemente auf, die sich mit O zu säurebildenden Oxyden vereinigen. Dass in den Halogendoppelsalzen in einzelnen Fällen Grundstoffe, die Sauerstoff- oder Sulfosäuren zu bilden im Stande sind, ganz fehlen, wie in: $2KFl . FeFl_2$, $2KCl . FeCl_3$,

$2KCl . HgCl_2$, $2KJ . HgJ_2$, $2KCl . CuCl_2$, $2KBr . MgBr_2$, $2KJ . AgJ$, $HFl . NaFl$, oder dass sogar beide mit Halogen verbundene Metalle negativen Charakter zeigen wie in: $JCl . PCl_5$ und in $SbCl_5 . SCl_2$, stört nach Horstmann diesen Parallelismus nicht, wenn man berücksichtigt, dass der chemische Charakter mancher Elemente den Halogenen gegenüber sich wohl etwas anders äussern kann als dem O oder dem S gegenüber. Bei Annahme der ausschliesslichen Einwerthigkeit der Halogene, die jedoch jetzt ziemlich allgemein fallen gelassen wurde, würden die Doppelhalogenide als blosse Molekularverbindungen erscheinen, während in den Sauerstoff- und Schwefeldoppelsalzen durch die mehrwerthigen O- oder S-Atome eine wirkliche Atomverkettung herbeigeführt wird. Zur Erklärung des atomistischen Zusammenhaltes der Doppelhalogenide die Mehrwerthigkeit der Halogene in diesen Verbindungen anzunehmen, geht jedoch nach Horstmann angesichts des Umstandes nicht an, dass zwar vielerlei für die Polyvalenz der Halogene gegenüber dem O und vielleicht auch gegenüber anderen negativen Elementen, nichts aber für die Mehrwerthigkeit gegenüber den Metallen spreche. Es bleibe daher nichts übrig, als anzunehmen, dass die Verbindungsfähigkeit gewisser Elemente durch den Hinzutritt eines positiveren Bestandtheiles grösser werde, als sie gegen die negativen Halogene allein sei, und dass die in Rede stehenden Doppelverbindungen sich in ähnlicher Weise bilden wie: NH_4Cl aus NH_3. Die Erklärung würde für Doppelsalze wie: $BiCl_4K$, $SbCl_4K$, und insofern Pt und Fe zur VIII. Gruppe des natürlichen Systems der Elemente gehören, daher auch sechs- und achtwerthig auftreten könnten, für K_2PtCl_6, K_2FeCl_4 und selbst $K_4Fe_2Cl_{10}$ hinreichen. In den meisten anderen Fällen müsste man jedoch annehmen, dass die Verbindungsfähigkeit mehrwerthiger Elemente durch den Gegensatz der anderen sättigenden Bestandtheile in den Doppelhalogeniden über jene Grenze hinaus erhöht werde, welche gleichartigen Bestandtheilen gegenüber eingehalten wird. So wäre Mg vierwerthig in $KMgCl_3$, Hg vierwerthig in $KHgJ_3$ und beide Elemente sechswerthig in K_2MgBr_4 und K_2HgBr_4, Cu sechswerthig in K_2CuCl_4, Sn achtwerthig in K_2SnCl_6, Au und Ag fünfwerthig in $HAuCl_4$ und K_2AgJ_3, Bi und Sb siebenwerthig in K_2BiCl_5, K_2SbCl_5, As sogar neunwerthig in K_2AsFl_7. Auch Remsen (Am. Chem. **11**. 291) hebt die Analogie von Haloiddoppelverbindungen mit den Verbindungen je zweier entsprechender Oxyde hervor, so des K_2SiFl_6 mit K_2SiO_3, des $NaAlCl_4$ mit $NaAlO_2$, des $FePCl_8$ mit $FePO_4$, und weist darauf hin, dass wenn ein Haloid eines Alkalimetalles mit dem eines anderen Elementes sich zu einer Doppelverbindung vereinigt, die Zahl der Moleküle Alkalihaloid, die sich mit einem Molekül des anderen Haloids verbindet, niemals grösser und im Allgemeinen kleiner ist als die Zahl der Halogenatome des letzteren Haloids.

Seine Ausführungen bezüglich der entgegengesetzten Funktion der beiden in den Doppelhaloiden an Halogen gebundenen Elemente decken sich mit denen Horstmanns. Den atomistischen Zusammenhalt in solchen Verbindungen erklärt er jedoch im Gegensatze zu Horstmann durch die Annahme, dass je zwei mit einander verbundene Halogenatome in den Doppelhaloiden dieselbe Rolle spielen, wie die bivalenten O-Atome in den O-Salzen. Seine Anschauungsweise wird durch die nachfolgenden Formeln verdeutlicht:

$$Al\begin{cases}Cl\\Cl\\(Cl_2)-K\end{cases}\qquad Si\begin{cases}Fl\\Fl\\(Fl_2)-K\\(Fl_2)-K\end{cases}\qquad \begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}>P\begin{cases}(Cl_2)\\(Cl_2)\\(Cl_2)\end{cases}Al$$

$$Al\begin{cases}O\\O-K\end{cases}\qquad Si\begin{cases}O\\O-K\\O-K\end{cases}\qquad O=P\begin{cases}O\\O\\O\end{cases}Al$$

Auf Ammoniumdoppelhaloide erstreckt sich diese Interpretation von Remsen nicht, weil unter ihnen, durch die Natur des N bedingt, complexere Verbindungen vorkommen als unter den anderen Doppelhaloiden.

Remsen dehnt seine Betrachtungsweise auch auf die Konstitution einfacher Halogenverbindungen aus. Nach ihm ist z. B. Aluminiumchlorid als $Al\begin{cases}(Cl_2)\\(Cl_2)\\(Cl_2)\end{cases}Al$ aufzufassen. Dadurch werde erklärlich, warum diese Verbindung zwar bei hoher T. eine der Formel $AlCl_3$, oberhalb des Sied. aber eine höhere D. zeige. Sie sei auch geeignet, das Verhalten des $AlCl_3$ bei der Friedel-Craft'schen Reaktion zu erklären (?).

Die Gleichartigkeit im physikalischen Verhalten findet sich auch bei den Verbindungen des Cl, Br und J vor. So weist Long (P. A. [2] 9. 613) darauf hin, dass HCl, HBr, HJ das gleiche Diffusionsvermögen, das gleiche Leitungsvermögen für den galvanischen Strom und sehr naheliegende Lösungswärmen besitzen.

Die kryst. Verbindungen der 3 Elemente mit Metallen sowie mit Metallen und O sind bei gleicher Zusammensetzung isomorph und zeigen analoge Löslichkeitsverhältnisse.

Auch in ihren chemischen Eigenschaften zeigen die Halogene, von Fl abgesehen, und ihre Verbindungen vielfache Analogien, und in den Aeusserungen ihres Vereinigungsbestrebens mit anderen Elementen eine regelmässige Abstufung, welche deutlich auf die Zusammengehörigkeit von Cl, Br und J hinweist. Die Grundstoffe erscheinen in ihren stabilen H- und Metallverbindungen einwerthig. Die Existenz von allerdings leicht zersetzlichen (Perchloriden) Perbromiden und Perjodiden sowie von Metallchloridchlorwasserstoffsäuren lässt in gleicher Weise die Annahme eines grösseren Werthes für die Valenz dieser Elemente zu. In den O-Verbindungen und O-Säuren kommt man zum Theile besser aus, wenn man an der Monovalenz der Halogene festhält, zum Theile, wenn man die Möglichkeit ihrer Tri-, Penta- und Heptavalenz zugibt. Das Vereinigungsbestreben von Cl, Br und J mit H und mit den Metallen folgt im Wesentlichen einer andern, gewissermaassen entgegengesetzten Regel wie das mit O. Während jenes mit steigenden AG. der Halogene fällt, demnach beim Cl am stärksten, beim J am schwächsten sich erweist, ist dieses beim J am grössten, beim Cl am kleinsten. Demzufolge verdrängt Cl sowohl das Br als das J in ihren H- und Metallverbindungen (Gay-Lussac, H. Davy, Balard), das Br aber nur das J (Balard). Hier sei daran erinnert, dass nach Davy AgFl durch Cl in AgCl, nach den Brüdern Knox Hg_2Fl_2 in derselben Weise

in Hg_2Cl_2 umgewandelt wird. Das Fl ordnet sich daher dieser Regel nicht unter (siehe Fl). Das für H- und Metallverbindungen geltende Gesetz gilt auch bezüglich der Verdrängung des Br durch Cl aus seinen Verbindungen mit S und P (Balard).

Dieses Verdrängungsgesetz wird jedoch scheinbar von mancherlei Bedingungen, unter denen die Reaktion verläuft, beeinflusst, und ist bei den Metallverbindungen auch abhängig von der Natur des mit dem Halogen verbundenen Metalls. So findet Potilizin (B. **1879**. 2369), dass bei Einwirkung eines Ueberschusses von Br in der Hitze aus den Chloriden des Li, Na und K einerseits, des Cu, Sr, Ba, Hg, Pb andererseits Mengen von Cl verdrängt werden, die den AG. der Metalle proportional sind, und zwar in derselben Reihenfolge: 1,84, 5,56, 9,76; 2,5, 5,21, 7,78, 12,12, 12,43 % des im Chloride enthaltenen Cl. Später fand Derselbe (B. **1882**. 918; Bl. [2] **38**. 258), dass die aus Metallchloriden durch wachsende Mengen des einwirkenden Br verdrängten Quantitäten Cl anfangs proportional sind den Quadratwurzeln aus den die Anzahl der Aequivalente von Br angebenden Werthen, dann in langsamerer Weise wachsen und schliesslich konstant bleiben.

Der Thatsache, dass AgBr und AgJ durch Glühen im Chlorstrome in AgCl umgewandelt werden, steht die Beobachtung von Julius (Fr. **1883**. 523) gegenüber, dass nicht bloss AgJ, sondern auch AgCl durch anhaltendes Erhitzen in einem mit Bromdampf beladenen Luftstrome in AgBr umgewandelt wird, und dass selbst AgCl und AgBr durch mehrstündiges Glühen in Joddampf sich vollständig in AgJ überführen lassen. In geringerem Grade findet eine derartige „rückläufige" Verdrängung des Cl durch Br im $BaCl_2$ und in KCl statt (Berthelot, C. r. 1882. **94**. 1619). Berthelot nimmt als Ursache derselben gewisse sekundäre Prozesse an, wie die Bildung von BrCl, KBr_3, $BaBr_6$. Die Reaktionen bleiben wegen der Dissociation dieser sekundär entstandenen Produkte begrenzt. Das Zustandekommen der sekundären Produkte bedingt die rückläufige Verdrängung des Cl durch Br, insofern als ohne dasselbe der Prozess mit negativer Wärmetönung verlaufen müsste und somit nach dem Prinzipe des Arbeitsmaximums unmöglich wäre, wie aus Nachstehendem erhellt: Die Bildung von flüss. BrCl aus den gasförmigen Bestandtheilen verläuft mit einer Wärmetönung von + 4600 cal. Die Wärmetönung der Umwandlung von AgCl in AgBr beträgt — 1500 cal., die der Reaktion: $AgCl + 2Br(Gas) = AgBr + BrCl$ somit — 1500 cal. + 4600 cal. = 3100 cal. Dazu kommt noch, dass die Bildungswärme der Doppelverbindung AgCl.AgBr gleichfalls positiv ist. In ähnlicher Weise interpretirt Berthelot die Bildung von KBr aus KCl und $BaBr_2$ aus $BaCl_2$. Die gegenseitige Verdrängung der Halogene unter einander sowie der Halogene und des O regelt sich überhaupt nach dem Prinzipe der grössten Wärmetönung unter gegebenen Verhältnissen (Berthelot, C. r. **86**., **87**. und **90**. 893), ebenso die gegenseitige Verdrängung der Halogenwasserstoffsäuren (Berthelot, C. r. **92**. 488).

Im Allgemeinen werden Chloride durch HBr zersetzt. Doch kann sich infolge sekundärer Verbindungen die Reaktion in einzelnen Fällen unter bestimmten Bedingungen auch umkehren. HJ verdrängt sowohl HBr als HCl aus ihren Metallsalzen im vollkommenen Einklange mit der oben genannten thermischen Regel. Die Bildungswärme des Systems

$HCl + AgJ$ übertrifft die von $HJ + AgCl$ um 13300 cal. (vergl. Sainte Claire-Deville, C. r. **42.** 894), die von $HCl + AgBr$ ist der Bildungswärme von $HBr + AgCl$ um 7000 cal. überlegen, und die Differenz der Wärmetönungen der beiden Systeme $HBr + AgJ$ und $HJ + AgBr$ beträgt + 6300 cal. Weniger gross sind die Differenzen bei den Alkalisalzen:

$HCl + KJ$	überragt	$HJ + KCl$	um	3200 cal.
$HCl + KBr$	„	$HBr + KCl$	„	2900 „
$HCl + NaJ$	„	$HJ + NaCl$	„	1900 „

Hingegen ist die Bildungswärme des Systems $HCl + NaBr$ nahezu gleich der des Systems $HBr + NaCl$. In Fällen der letzten Art kann ein geringer Unterschied in den spez. Wärmen und selbst in der physikalischen Konstitution hinreichen, um das thermische Vorzeichen mit der T. zu ändern. Die beiden umkehrbaren Reaktionen:

$$2HBr + 2NaCl = NaBr.HBr + HCl + NaCl$$
$$\text{und } 2HCl + 2NaBr = NaBr.HBr + HCl + NaCl$$

verlaufen beide mit der gleichen Wärmetönung von + 10800 cal., aber $NaBr.HBr$ ist in Wirklichkeit dissociirt. Infolge dessen ist die Verdrängung von HCl durch HBr und die umgekehrte Reaktion begrenzt und der relative Betrag, in welchem sich beide abspielen, schwankt mit der T., dem Drucke u. s. w.

In jenen Verbindungen von Cl, Br und J, in denen diese Elemente direkt an O gebunden sind, kehrt sich das Verdrängungsgesetz um. So entbindet J aus einer Lsg. von $KClO_3$ Cl unter gleichzeitiger Bildung von KJO_3 (Millon, A. ch. [3] 9. 408; Jacquelain, A. ch. [3] **30.** 332), und ähnlich verhält sich J gegen eine Lsg. von $HClO_3$, $HBrO_3$ und $HClO_4$ (Kämmerer, P. A. **138.** 390, 406, 410). Ferner verdrängt das Br das Cl aus $HClO_3$ unter Bildung von $HBrO_3$. Die von Kämmerer behauptete Bildung von $HBrO_4$ durch Wechselwirkung von Br und $HClO_4$ wurde in der Folge bestritten. Hingegen wirkt J auf trockenes ClO_2 gar nicht, bei Gegenwart von H_2O nur wenig ein (Kämmerer), ebenso nur in geringem Maasse Br auf $HClO_3$. Br und $HClO_2$, Br und ClO_2 sind gleichfalls entgegen der Regel ohne Einwirkung. Dass Cl auf $HBrO_3$, HJO_3 und Ueberjodsäure, Br auf HJO_3 und Ueberjodsäure nicht wirken, steht wieder mit der Regel im Einklange. Beim Schmelzen von $KClO_3$ mit KJ bis nahe zur Zersetzungs-T. entsteht KJO_3 (Stas). In derselben Weise setzen sich BaJ_2 und $2KClO_3$ um (Kämmerer, J. pr. **79.** 94). $KClO_3$ mit KBr geschmolzen, liefert nach Kämmerer $KBrO_3$ und KCl.

Die Bildung von KJO_3 oder richtiger von KHJ_2O_6 durch Einwirkung von J auf $KClO_3$ erfolgt nach Basset (Ch. N. **62.** 97) nicht durch einfache Substitution des Cl durch J, sondern in zwei Phasen nach folgenden Gleichungen:

$$\text{I. } 10KClO_3 + 6J_2 + 6H_2O = 6KHJ_2O_6 + 4KCl + 6HCl$$
$$\text{II. } 12KHJ_2O_6 + 8KCl + 12HCl = 11KHJ_2O_6 + 9KCl + 6H_2O + JCl + JCl.HCl + 4Cl_2.$$

Um I. einzuleiten, ist eine kleine Menge freier Säuren nöthig. Im neutralen Zustande färbt sich die Lsg. des Chlorats durch J nur braun und kann 1 Stunde auf 80° erwärmt werden, bevor die Jodfarbe

verschwindet. Dann geht die weitere Umsetzung von zugeführtem J bis zu der durch I. gegebenen Menge schnell vor sich. Die Phase II. tritt erst beim Eindampfen der Flüss. nach Beendigung der Phase I. ein.

Nach Potilizin (Žurn. russk. fiz. chim. obšč. **19**. I. 385) wirkt Cl stufenweise intensiver auf $NaBrO_3$, $KBrO_3$, $Ba(BrO_3)_2$ unter Bildung von MCl, MBr, $HClO_3$, $HBrO_3$, Br. Die Reaktion verläuft in ihrem primären Stadium wahrscheinlich nach: $5MBrO_3 + 6Cl + 3H_2O = 5MCl + 5HBrO_3 + HClO_3$, in ihrem sekundären nach: $NaCl + HBrO_3 = NaBrO_3 + HCl$ und $HBrO_3 + HCl = HBr + HClO_3$. Bei Abwesenheit von H_2O verläuft die Umwandlung sehr viel langsamer, leicht in wässeriger Lsg. beim Erhitzen im geschlossenen Rohre. Ob wirklich eine einfache Substitution von Br durch Cl stattfindet, lässt sich schwer sagen. Umgekehrt wirkt auch in ähnlicher Weise Br auf Chlorate, jedoch auf $Ba(ClO_3)_2$ und $KClO_3$ schwerer als auf $NaClO_3$. Die Zersetzung von Chloraten durch J formulirt Potilizin in derselben Weise wie die von Bromaten durch Cl.

Zeisel.

Schwefel.

S; AG. 31,98; MG. 255,84 entsprechend der Molekularformel S_8 in niedriger, bis 63,96 entsprechend der Formel S_2 in den höchsten T.; W. 2 und 4.

Geschichtliches. S war schon im Alterthume bekannt, und wurde als Arzneimittel, auch zu Räucherungen benutzt.

Vorkommen. S findet sich a) gediegen, z. Thl. chemisch rein in wohlausgebildeten Kryst., z. Thl. mit Gips oder erdigen Substanzen verunreinigt. Letzteres Vorkommen ist das für die Gewinnung desselben wichtigste, da 90% des gesammten in den Handel kommenden S dieser Quelle entstammt. Der gediegene S findet sich zumeist an thätigen oder erloschenen Vulkanen und in deren Umgebung; b) in Form von Schwefelmetallen (Kiese, Blenden, Glanze, Fahlerze etc.); c) als H_2S, in den sogen. Schwefelquellen oft von Kohlenoxysulfid begleitet; d) als SO_2, welche von Vulkanen ausgestossen wird; e) als H_2SO_4 in Form von Salzen, an einigen Punkten der Erde auch als freie H_2SO_4; f) in organischen Verbindungen, besonders den stickstoffhaltigen Eiweisskörper, Horn, Haar etc. S in freiem Zustande findet sich in gewissen Bakterien (Beggiatoa) und in den Zellen mehrerer Algen, wie Oscillaria und Ulothrix (Etard und Olivier, C. r. **95**. 846).

Darstellung. Die Hauptmenge des S wird in Sicilien durch Ausschmelzen des bergmännisch gewonnenen (vergl. Parodi in A. W. Hofmann, Bericht über die Entwickelung der chem. Industrie während des letzten Jahrzehnts. Braunschweig 1875. S. 144) unreinen S in Haufen oder in cylindrischen Oefen mit geneigter Sohle (Calcaroni) gewonnen, und dient der S selbst als Brennmaterial; es werden höchstens 70%, gewöhnlich nur 50% des in dem Erz enthaltenen S gewonnen. (Vom Rath, B. H. Z. **33**. 243.) Ausserdem durch Dest. des Schwefelerzes aus thönernen Töpfen oder gusseisernen, kesselartigen Gefässen, die in zwei Reihen angeorgnet sind, daher Doppioni genannt; neuerer Zeit auch aus eisernen Cylindern mit hochgespanntem Wasserdampf. Aus den Sulfiden der Schwermetalle, speziell dem Schwefelkies, Kupferkies etc., wird ein Theil des darin enthaltenen S beim Rösten derselben neben viel SO_2 gewonnen. Die Extraktion des S mit CS_2 die von Condy Bellmann 1867 vorgeschlagen wurde, hat keinen Erfolg gehabt. Der nach einer der angegebenen Methoden erhaltene sogen. Rohschwefel enthält stets Gips oder erdige Substanzen (sicilianischer S), oft Schwefelarsen,

auch Schwefelselen, wenn er aus Kiesen erhalten worden ist. Er wird gereinigt a) durch Schmelzen und mechanische Entfernung der erdigen Substanzen — unvollkommenste Methode; b) durch Dest. im Läuterofen, wobei Schwefelblumen und geschmolzener S, der in Formen zum Erstarren gebracht wird, erhalten werden; er erscheint als Stangenschwefel oder in sogen. Broden im Handel. Bei dieser Methode treten namhafte Verluste an S ein, wenn derselbe nennenswerthe Mengen an Gips beigemengt enthält, indem bei 440° sich Gips und S umsetzen nach: $CaSO_4 + 2S = CaS + 2SO_2$; in den in der Romagna gebräuchlichen Oefen (Doppioni) tritt nach Sestini (Bl. N. S. **24**. 447) und Violi (B. **10**. 293) diese Reaktion thatsächlich ein; c) durch Sublimation, die fünf- bis sechsmal wiederholt werden muss, um ganz reinen, rückstandfreien S zu erhalten (Osann, Kastn. Arch. **4**. 344). Ueber Gewinnung von S aus Sodarückständen vergl. diese.

Eigenschaften. S ist polymorph: er kryst. im rhombischen, monoklinen und triklinen System, ausserdem kann er amorph erhalten werden. Die Dimorphie (rhombische und monokline Kryst.) ist durch Mitscherlich zuerst nachgewiesen worden (A. ch. **24**. 264). Bezüglich seiner Löslichkeit in CS_2 sind drei Modifikationen zu unterscheiden: 1. in CS_2 lösl. S; hieher gehören die kryst. Arten, der von Berthelot sogen. weiche, in CS_2 lösl. S und eine gleichfalls von Berthelot als besondere Modifikation betrachtete Art von amorphem S; 2. weicher in CS_2 lösl., durch Säuren und Abdampfen darin unlösl. werdender S; 3. in CS_2 unlösl. S.

1. In CS_2 lösl. S.

a) Rhombischer, octaedrischer, αS; in zahlreichen Formen des rhombischen Systems (Scachi, Zeitschr. deutsch. geolog. Ges. **4**. 167; Schrauf, A. W. **41**. 794; Brezina, A. W. **60**. 548), erscheint der natürliche, durch langsame Sublimation enstandene S, der aus CS_2 oder andern Lösungsmitteln durch Verdampfen in nicht zu hoher T. erhaltene, sowie der aus Schwefelverbindungen sich langsam ausscheidende S. Ausgezeichnete Krystalle erhält man durch Oxydation von H_2S, mit dem Pyridin oder Picolin gesättigt wurden, durch den Luftsauerstoff (Ahrens, B. **23**. 2708). Der in der Natur vorkommende derbe S, wie auch die Hauptmenge der Schwefelblumen sind gleichfalls octaedrischer S. Dieser kann bis gegen 97,6° erh. werden, ohne sich zu verändern; bei dieser T. — dieselbe ändert sich je nach den Prozessen, die der S vorher durchgemacht hat — mit einem Stück prismatischen S berührt, verwandelt er sich in diese Modifikation. Den Zustand des unbeständigen Gleichgewichts zwischen 97° und dem S. nennt Gernez (C. r. **100**. 1343) krystallinische Ueberhitzung. Aus geschmolzenem S scheiden sich zumeist Krystalle des monoklinen Systems ab; erh. man jedoch über den S. und bringt dann auf T. über 90°, so bleibt der geschmolzene S lange flüss. und es bilden sich allmählich octaedrische Krystalle (Schützenberger, C. r. **66**. 746); den Zustand unbeständigen Gleichgewichts des prismatischen S nennt Mallard (Journ. de phys. **2**. 217) krystallinische Ueberschmelzung. Monokliner S geht unter gewöhnlichen Umständen in einigen Stunden bis Tagen unter Trübwerden und

Erhöhung seines SG. in octaedrischen über; durch Erschütterung oder beim Ritzen viel schneller; sofort bei Berührung mit CS_2 (Mitscherlich, A. ch. **24.** 264). Dabei werden 2,27 Cal. frei (Mitscherlich, P. A. **88.** 328). Bei T. zwischen $-39,5^0$ bis $-11,2^0$ bedarf es hiezu bis 12 Tage (Ruys, Rec. trav. chim. des Pays-Bas. **3.** 1); bei höheren T. und höherem Drucke steigt mit dem Drucke auch die T. Reicher (Z. f. Kryst. u. Min. **8.** 593) beobachtete diese Umwandlung unter 4 Atm. Druck bei $95,6^0$, unter 15 Atm. Druck bei $96,2^0$.

Als sogen. perlmutterförmige Varietät des S beschreibt Sabatier (C. r. **100.** 1346) farblose, rhombische Krystalle, die durch Schütteln von mit Ae., Essigäther, Aethyl- und Amylalkohol gemischtem Wasserstoffsupersulfid entstehen und ziemliche Grösse besitzen; sie verwandeln sich rasch, besonders bei Berührung mit einem octaedrischen Krystalle, in undurchsichtige Krystalle. Maquenne (C. r. **100.** 1499) hat durch Winkelmessungen SG. und S. nachgewiesen, dass diese Krystalle nichts als gewöhnlicher octaedrischer S sind.

SG. des natürlichen S 2,062 bis 2,070 (Marchand und Scheerer, J. pr. **24.** 129, Deville, C. r. **25.** 857, Kopp, A. **93.** 129); bei 0^0 fand Pisati (B. **7.** 361) 2,0748.

SG. des aus CS_2 kryst. S 2,050 bis 2,063 (Marchand und Scheerer; Deville, l. c.) niedrigere Zahlen weisen auf einen Gehalt an in CS_2 unlösl. S hin, da das SG. des letzteren kleiner ist. — Spröde und zerbrechlich, knistert beim Erwärmen infolge des Entstehens von Rissen. — Farbe gelb, beim Erwärmen orangegelb, in sehr niederer T. fast farblos (Schönbein, J. pr. **55.** 161). — Durchscheinend bis durchsichtig. — Durch Reibung elektrisch werdend, ist er selbst kein Leiter der Elektrizität, nur in der Nähe des Sied. leitet S den Strom (Gross, Verh. phys. Ges. **1882.** 3).

Spez. Wärme zwischen 14^0 und $99^0 = 0,1776$ (Regnault); zwischen 0^0 und $100^0 = 0,1712$ (Bunsen, P. A. **141.** 1); zwischen 17^0 und $45^0 = 0,163$ (Kopp, Spl. **3.** 291).

S. $104,5^0$ Berzelius, 107^0 Dumas (A. ch. **36.** 83), 108 bis 109^0 Dalton, 111^0 Quincke (J. **1868.** 21). 111,75 bis 112^0 Marchand und Scheerer (l. c.), $112,2^0$ Frankenheim (J. pr. **16.** 7), 113 bis $113,5^0$ corr. Pisati (B. **7.** 361), $114,5^0$ Brodie (Proc. R. Soc. **7.** 24), 115^0 Kopp.

Erstarrungspunkt gefunden bei 113^0 Marchand (J. pr. **25.** 395), $113,6^0$ Regnault (A. ch. [3] **46.** 257).

Gernez (C. r. **82.** 1152) findet dem Erstarrungspunkt abhängig von der T., auf die zuvor S erh. worden war:

auf 121^0	erh.,	erstarrt	S	bei	$117,4^0$
„ 144	„	„	„	„	113,4
„ 170	„	„	„	„	112,2
„ 200	„	„	„	„	114,4

Das SG. des geschmolzenen S ist gleich dem des prismatischen, 1,8026 für flüss., 1,8920 für erstarrten. Geschmolzener S kann weit unter den Erstarrungspunkt abgekühlt werden, ohne fest zu werden; erstarrt aber bei Berührung mit einem Stücke festen S oder durch Reiben der Gefässwandungen mit einem festen Körper (Gernez, C. r. **63.** 217).

Ausdehnungskoëffizient des S für T. bis 100°

	20°	40°	60°	80°	100°
für aus CS_2 kryst. S bei β =	0,0002122	2334	2438	2895	3541
für S aus Sicilien β =	0,0002430	2470	2550	2540	2600

(Spring, Bull. de l'ac. roy. Belg. **2**. 88); für T. über 100° hat Moitessier (J. **1866**. 27) die Werthe für 1° und die T.-Intervalle bestimmt von

110 bis 120°	0,000551	225 bis 250°	0,000338
120 „ 140	0,000490	250 „ 275	0,000356
140 „ 160	0,000380	275 „ 300	0,000374
160 „ 180	0,000210	300 „ 350	0,000401
180 „ 200	0,000262	350 „ 400	0,000437
200 „ 225	0,000320	400 „ 440	0,000469

Hienach nimmt der Ausdehnungskoëffizient vom S. bis zu 180° ab und wächst von da ab wieder. Pisati (B. **7**. 361) fand für die T. von 126° bis 152° die Werthe grösser als Kopp (A. **93**. 129) und kleiner als Despretz (1838).

Lösl. in CS_2 bei 16° 38,70%, in der Hitze 73,46% (Payen, C. r. **34**. 456 und 508).

Nach Cossa (B. **1**. 138) lösen sich in 100 CS_2

von − 11°	16,54 S	22°	46,05 S
6	18,75	38	94,57
0	23,99	48,5	146,21
+ 15	37,15	55	181,34
18,5	41,65		

Die Auflösung erfolgt unter Wärmebindung und zwar beträgt für 20 Thle. S in 50 Thln. CS_2 von 22° die T.-Erniedrigung ca. 5°. Sied. der gesättigten Lsg. ist 55°, während reiner CS_2 unter 735 mm bei 46,8° siedet (Cossa, l. c.). Lösl. ferner in

100 Thle. Benzol	von 26°	0,965	Thle. S
„ „	„ 71	4,377	„
„ Toluol	„ 23	1,479	„
„ Aether	„ 23,5	0,972	„
„ Chloroform . . .	„ 22	1,250	„
„ Phenol	„ 174	16,350	„
„ Anilin	„ 130	85,270	„

Bei Steinkohlentheerölen wächst nach Pelouze (C. r. **68**. 1179, **79**. 56, D. **193**. 152, 513) das Lösungsvermögen für S mit dem SG., gewisse schwere Oele lösen über 120° eine unbegrenzte Menge S.

In Na_2CO_3-Lsg. von 5,6% lösen sich nach J. Pohl (D. **197**. 508) bei 25° 0%; bei 100° 0,06775% S.

In mit S versetztem Leinöl lösen sich nach J. Pohl (l. c.)

bei 25°	0,630% S	bei 130°	4,935% S
„ 60	1,852 „	„ 160	9,129 „
„ 95	2,587 „		

in Glycerin 0,10% (Klever, Ch. C. **1872**. 434)); in konz. Essigsäure in der Wärme nicht unbedeutende Mengen, Spuren auch in mässig

verd. Säure, daraus durch H_2O als Schwefelmilch fällbar (L. Liebermann, B. **10**. 866); in warmem Alk. erhebliche Mengen, die sich beim Abkühlen in prismatischen, nach 10 Stunden in octaedrische übergehenden Krystallen ausscheiden; Methylalkohol verhält sich ebenso (Bloxam, Ch. N. **53**. 181).

b) Monokliner, prismatischer, β S bildet sich beim Erstarren von geschmolzenem S bei dem S. naheliegenden T., während bei langsamem Erstarren in niedrigeren T. octaedrischer S entsteht (Mallard l. c.). Wird in einem U-Rohre S geschmolzen und in den einen Schenkel ein Krystall von rhombischem, in den andern einer von prismatischem S geworfen, so krystallisiren in den beiden Schenkeln die beiden Arten S in durchsichtigen Krystallen, die nicht zu unterscheiden sind; schreitet die Kryst. so weit fort, dass die beiden Arten S sich berühren, so werden die prismatischen allmählich undurchsichtig, die rhombischen dagegen bleiben unverändert (Gernez, C. r. **83**. 217). Bei ca. 97,6° verwandelt sich octaedrischer S mit einem Stücke prismatischen S berührt ebenfalls in prismatischen (Gernez, C. r. **100**. 1343). Ebenso tritt bei Sublimation oder Fällungen aus Lsgn. bei dem S. naheliegenden T. stets prismatischer S auf. Grosse Krystalle prismatischen S erhält man, wenn nach theilweisem Erstarren einer grösseren Menge geschmolzenen S die oberflächliche Kruste durchstochen, und der noch flüss. Rest ausgegossen wird (Mitscherlich, A. ch. **24**. 264), ferner aus in der Kochhitze ges. Lsg. von S in Alk., Ae., Chloroform; eine Benzollsg. liefert zwischen 75° und 80° prismatischen, bei 22° und darunter nur octaedrischen S; bei T., die zwischen diesen Grenzen liegen, bilden sich Gemenge. Eine Lsg. in kochendem Terpentinöl scheidet bei raschem Abkühlen prismatische, bei langsamem Abkühlen rhombische Krystalle aus. Schwefelblumen, mit einer zur vollständigen Lsg. ungenügenden Menge Terpentinöl erh., wandeln sich allmählich in prismatischen S um (Royer, C. r. **48**. 845). Alkoholisches Schwefelammonium liefert bei langem Stehen (Wetherill, Am. **40**. 430) oder beim Verdunsten (Barilari, B. **11**. 1385) prismatischen S entweder allein oder mit octaedrischem gemischt. Die prismatischen Krystalle verschiedener Entstehungsart zeigen überdies noch gewisse Abweichungen im optischen Verhalten; die durch langsames Abkühlen einer heissen alkoholischen Lsg. beim längeren Stehen, ferner die durch Zersetzung von Chlorschwefel mit H_2O oder Alk. entstehenden Krystalle sind stark doppelbrechend; sie gehen in ca. 8 Stunden in rhombische Krystalle über. Ausserdem ist noch eine weitere, äusserst schwach doppelbrechende Art von Krystallen, die nur bei T. unter 14° entstehen, kleine Tafeln von hexagonalem Umriss bilden und schon bei Berührung mit einem Pt-Draht oder andern festen Körpern in die rhombische Form übergehen, beobachtet, so dass Muthmann (62. Vers. D. Naturf. Ch. C. **1889**. 573, Z. f. Kryst. **17**. 336) drei „Modifikationen“ des monoklinen S unterscheidet. Die Krystallformen, einfache und Zwillingskrystalle, beschreibt Mitscherlich (A. ch. **24**. 264). Spez. Wärme ist grösser als die des octaedrischen S; SG. des monoklinen S 1,957 Marchand und Scheerer (J. pr. **24**. 133), 1,958 Deville (C. r. **25**. 857), 1,960 Rathke (J. pr. **108**. 235).

Die durch Erstarren von geschmolzenem S erhaltenen Krystalle sind infolge von darin enthaltenen Spuren von organ. Substanzen bräunlich-

gelb, die durch Kryst. aus Lsgn. erhaltenen sind fast farblos. Sie werden in kürzerer oder längerer Zeit undurchsichtig, bestehen dann aus octaedrischem S in Afterkrystallen; ihr SG. nimmt bei diesem Vorgange zu. Ueber Umwandlung prismat. S in octaedr. unter höherem Drucke und bei niedrigen T. vergl. octaedr. S. Die Umwandlung wird begünstigt durch die chem. wirksamen Strahlen des Spectrums (Brame, J. **1853**. 323), durch Berührung mit Lsgsmitteln, besonders CS_2, wobei Erwärmung um $12,1^0$ eintritt (Mitscherlich; A. B. **1852**. 636). Der Stangenschwefel ist alsbald nach dem Erstarren prismat. S, nach einiger Zeit rhombischer; der innere Theil der Stangen enthält etwas in CS_2 unlösl. S (Deville; C. r. **26**. 117).

c) Trikliner S wurde von Friedel beim Erhitzen von S in einem V. Meyer'schen D.-Apparate in sehr unbeständigen Krystallen zufällig erhalten (Bl. N. S. **32**. 114).

d) Weicher, amorpher, in CS_2 lösl. S: hieher gehört vor allem der durch Zersetzung der Sulfide von Alkali- und Erdalkalimetallen durch Säuren, von H_2S-Wasser durch den O der Luft sich abscheidende S; derselbe ist weich, völlig lösl. in CS_2; aus dieser Lsg. kryst. octaedr. S. Diese Ausscheidungen von S, die schon seit ältester Zeit als Schwefelmilch (lac sulphuris) bezeichnet werden, galten auch für ein Hydrat des S; doch ist die Unrichtigkeit dieser Annahme schon von Buchholz (Taschenb. **1808**. 135) und Bischof (Schw. **43**. 392) nachgewiesen worden.

Die in CS_2 unlösl. Arten von S. (siehe unten) verwandeln sich bei 112^0 in gewöhnlichen lösl.; ebenso wird amorpher, in CS_2 unlösl. S in Berührung mit einer Lsg. von H_2S in weissen, flockigen, in CS_2 völlig lösl. S verwandelt. Die aus CS_2 entstehenden Krystalle sollen nach Berthelot (C. r. **70**. 941) von den gewöhnlichen verschieden sein, und werden als eine besondere Modifikation — lösl. amorpher S — unterschieden.

Vermischt man eine Lsg. von 1 Thl. Natriumthiosulfat in 2 bis 3 Thl. H_2O bei 10^0 mit HCl, so scheidet sich S aus, der durch Leinwand gepresst die Farbe und Consistenz des Eigelbes, spiegelglänzende Oberfläche und SG. 1,920 bis 1,927 besitzt; in 24 Stunden ist er erstarrt, mit Ausnahme einer kleinen Menge sogen. krümmlichen S (Magnus, P. A. **99**. 145) ganz lösl. in CS_2. Er enthält 0,16 bis 0,17 % Wasserstoffhypersulfid, was auf seine Beschaffenheit von Einfluss zu sein scheint, da kleine Mengen von Chlorschwefel, Br., J dieselbe Wirkung ausüben. Diese Modifikation wird dünnflüssiger S genannt. (Weber, P. A. **141**. 432).

2. In CS_2 lösl., durch Lösen und Abdampfen darin unlösl. werdender S.

Entsteht bei stärkerem Erhitzen von S, bei der Einwirkung von Cl oder Br auf S, von Cl auf Wasserstoffhypersulfid, bei der Zersetzung von Chloriden, Bromiden, Jodiden des S, Natriumthiosulfat. Er ist rein gelb, ölig, erhärtet allmählich und ist dann grösstentheils in CS_2 unlösl.; geht aber in Berührung damit unter Umwandlung in octaedr. S in Lsg. Die über diesen S vorliegenden Angaben von Magnus und Weber (P. A. **99**. 145), Selmi und Missaghi (Cim. **2**. 381), Deville (Ph. C. Bl. **1848**. 200) und Berthelot (C. r. **44**. 563) lassen

es zweifelhaft erscheinen, ob derselbe wirklich eine besondere Modifikation oder ein Gemenge von lösl. und unlösl. S ist.

3. In CS_2 unlösl. S, γ S.

Diese Modifikation, entsteht neben der unter 2. besprochenen noch bei mannichfachen Reaktionen; doch wird niemals unlösl. S allein erhalten, sondern immer nur ein Gemenge von unlösl. und lösl. S. Bis jetzt ist nicht sicher ermittelt, aus welchen Verbindungen S sich unlösl., aus welchen er sich lösl. abscheidet. Nach Berthelot soll S, der in Verbindungen den elektropositiven Bestandtheil ausmacht, als unlösl., solcher, der den elektronegativen Bestandtheil darstellt, als lösl. krystallisirbarer S abgeschieden werden. Nach Cloëz (C. r. **46**. 485, **47**. 819) liefert aber Chlorschwefel, aus dem nach Berthelot nur unlösl. S entstehen sollte, bei langsamer Zersetzung durch die Luftfeuchtigkeit krystallisirbaren lösl. S, während bei rascher Zersetzung durch Schütteln mit H_2O unlösl. S sich bildet. Auch bei der Zersetzung von sulfoxyarsensaurem Kalium, bewährt sich Berthelot's Theorie nicht. Im Allgemeinen wird der Hauptsache nach unlösl. S erhalten, wenn die Zersetzung von Schwefelverbindungen durch Säuren erfolgt, lösl. dagegen, wenn alkalische Schwefelverbindungen zersetzt werden.

Spezielle Bildungsweisen von unlösl. S sind: Einwirkung des Lichtes, starkes Erhitzen; Sublimation von S; Zersetzung von Chloriden, Bromiden, Jodiden des S; Zersetzung von Verbindungen des S mit O; unvollständige Oxydation von Schwefelverbindungen; Einwirkung verschiedener Substanzen auf geschmolzenen S.

Wird eine Lsg. von rhombischem S in CS_2 dem Sonnenlichte (Lallemand, C. r. **70**. 182) oder dem elektrischen Lichte (Berthelot, C. r. **70**. 941) ausgesetzt, so scheidet sich unlösl. S in rasch zunehmender Menge aus; sättigt man die Lsg. vor der Belichtung mit H_2S, so tritt die Bildung unlösl. S nicht ein. Belichtet man geschmolzenen S bei unter 130°, so bildet sich unlösl. S, während fester S durch Belichtung nicht verändert wird (Berthelot l. c.).

Wird S wesentlich über seinen S. erh., so verliert er bei ca. 160° seine anfängliche dünnflüssige Beschaffenheit und verwandelt sich bei 220 bis 250° in eine dunkel rothbraune zähe Masse, die nur in dünnen Schichten durchsichtig ist, und aus dem Gefässe, in dem das Schmelzen vorgenommen wird, selbst beim Umdrehen desselben nicht ausfliesst. Beim weitern Erhitzen über 250° bis gegen den Sied. wird die dickflüssige Masse wieder dünnflüssiger, jedoch nicht so wie nahe dem S., behält auch ihre dunkle Farbe bei. Wird diese Masse langsam abgekühlt, so erstarrt sie zu rhombischem S, bei schnellem Abkühlen durch Eingiessen in kaltes H_2O bildet sich dagegen eine zähe elastische Masse, welche nach einigen Tagen erhärtet; CS_2 zieht aus ihr bis 0,66 lösl. S aus, der Rest ist die unlösl. Modifikation (Deville, C. r. **26**. 117). Durch noch stärkere Abkühlung in einem Brei aus fester CO_2 und Ae. wird der S sofort fest; nimmt aber bei gewöhnlicher T. die Form des zähen S an (Brodie, Proc. Roy. Soc. **7**. 24). Seinem SG. gemäss steht der zähe S dem monoklinen nahe; dasselbe wurde ohne Rücksichtnahme auf den Gehalt an lösl. resp. unlösl. S gefunden zu 1,91 Rathke, 1,91 bis 1,93 Müller, 1,919 bis 1,928 Deville

(C. r. **25**. 857), 1,957 bis 1,961 Marchand und Scheerer (J. pr. **24**. 129).

Die dunkle Färbung des zähen S galt früher für eine spezifische Eigenschaft desselben und Magnus (P. A. **92**. 367) hielt die durch Schmelzen erhaltenen rothen und schwarzen Massen für besondere Modifikationen, die er rothen und schwarzen S nannte. Mitscherlich (J. pr. **67**. 369) wies zuerst nach, dass diese Färbungen nicht dem S eigenthümlich sind; sondern von Verunreinigungen desselben herrühren. Speziell von Fett genügt 0,00033, um rothe Färbung, 0,002, um schwarze Färbung zu bewirken. Magnus (P. A. **99**. 145) fand sodann, dass auch Kolophonium, Mastix, Bernstein, Guttapercha, Kautschuck, selbst Zucker, Stärkmehl diese Färbungen veranlassen können, und Dietzenbacher (P. A. **124**. 644) fand noch eine weitere grössere Zahl organ. Substanzen, die gleichartig wirken.

In neuerer Zeit wollte Knapp (J. pr. [2] **38**. 48) die Ursache dieser dunklen Färbung in einer besonderen Modifikation, die er roten und schwarzen S nannte, erkannt haben. Diese sogen. Modifikation, die am besten durch starkes Erhitzen von S und Mandelöl erhalten wird, ist ein schwarzes zartes Pulver, zeigt unter dem Mikroskope metallischen Reflex, ist unlösl. in H_2O, Alk., Ae., CS_2, in fetten Oelen selbst bei 200°; kann bei Abhaltung der Luft selbst bis zur Rothglut erhitzt werden, ohne zu erweichen; von Verflüchtigung keine Spur. Da sich später jedoch ergab (Knapp, J. pr. [2] **43**. 305), dass dieser Körper nur 53,77 bis 57,07 % S enthält, von denen sich 22,56 bis 23,33% durch Glühen nicht verflüchtigen lassen, so ist der sogen. schwarze S als besondere Modifikation zu streichen; wahrscheinlich ist er ein Gemenge von gelbem S und einem Verkohlungsprodukte des Oeles (vergl. auch Gross, Pharm. Post. **22**. 825 und Chapman Jones, Ch. N. **41**. 244).

Die durch Ausziehen des zähen S mit CS_2 zurückbleibende unlösl. Modifikation stellt ein trockenes, leichtes Pulver dar und ist die unbeständigste Art des unlösl. S. Vollständige Umwandlung in lösl. S tritt zwar erst nach einigen Jahren ein, doch findet sich schon nach einem Jahre viel lösl. S (Berthelot, C. r. **44**. 313 u. 378); durch kochenden Alk. oder Ae. wird er in kürzester Zeit nahezu ganz in lösl. S umgewandelt; ähnlich wirken Schwefefelnatriumlsg., H_2S-Wasser, $Ba(OH)_2$, BaO_2; Na_2CO_3, Natriumthiosulfat (Berthelot, C. r. **44**. 318, 378).

Bei der Sublimation von S, d. i. durch Kondensation von Schwefeldampf in Luft — unlösl. S der Schwefelblumen — (Berthelot l. c.), oder in Wasserdampf (Selmi, J. Ph. **21**. 418) oder in H_2O (Sestini, Bl. **7**. 195) bildet sich eine variable Menge unlösl. S. Der durch Ausziehen von Schwefelblumen mit CS_2 erhältliche S ist weniger veränderlich, als der durch Schmelzen entstandene, beginnt aber auch nach mehreren Jahren sich in lösl. umzuwandeln. Durch längere Einwirkung von Wasserdampf geht er in rhombischen S über, zeigt dann SG. = 2,07; der unveränderte in CS_2 unlösl. S ist reichlich lösl. in Chloroform, Ae., besonders in Alk. und kryst. aus diesen Lsgn. in monoklinen Prismen. (Deville, C. r. **34**. 534 und 561); kurzes Kochen mit Weingeist verändert den unlösl. S nicht; mehrtägige Digestion damit jedoch vollständig; dieselbe Wirkung übt H_2S-Wasser aus (Berthelot, C. r. **44**. 318 u. 378).

Nach Spring (Bl. de l'acad. Roy. de Belg. 2. 83) geht der unlösl. Theil der Schwefelblumen durch Komprimiren bei 8000 Atm. und 13° theilweise in rhombischen S über und besitzt bei

	0°	40°	80°	100°
SG. =	1,9556	1,9041	1,9559	1,9643.

Die Zersetzung der Verbindungen des S mit Cl, Br, J mit einem Ueberschusse von H_2O liefert die beständigste Art von unlösl. S; diese wird durch Digestion mit Alk. nicht, durch Kochen damit fast nicht verändert, und selbst durch längere Einwirkung von H_2S-Wasser nur theilweise in CS_2 lösl. gemacht. Am besten eignet sich Chlorschwefel S_2Cl_2; der erhaltene S ist gelb bis orangegelb, pulverig; der aus Sulfocarbonylchlorid $CSCl_2$ entstehende ist hellgelb. Brom- und Jodschwefel sind weniger geeignet, da die Zersetzung mit H_2O langsamer und meist unvollständig erfolgt (Berthelot, C. r. **44**. 318 und 378).

Durch Zersetzung von S-O-Verbindungen entstehen zumeist weiche bis halbflüssige Massen, die theilweise in CS_2 lösl. sind. Diese lösl. Antheile verwandeln sich durch öfteres Lösen und Abdampfen gleichfalls in unlösl. S; durch Kneten und Rühren mit einem Glasstabe werden solche weiche Massen zwar sehr bald fest; enthalten aber noch etwas lösl. S (Berthelot, l. c.).

Zur Zersetzung von thioschwefelsaurem Natrium sind behufs Darstellung von unlösl. S geeignet: HCl (Fordos und Gelis, A. ch. [3] **32**. 385); H_2SO_4 (Berthelot l. c.); rauchende NHO_3 (Berthelot l. c.). Die Zersetzung von trithionsaurem Kalium und tetrathionsaurem Natrium mit HCl oder H_2SO_4, sowie die freiwillige Zersetzung der wässerigen Pentathionsäure, die Electrolyse von SO_2, Erhitzen derselben auf 160 bis 180° (Berthelot l. c.), die Zersetzung von SO_2 mit H_2S (Wackenroder; Sobrero und Selmi, A. ch. [3] **28**. 210) liefern eine nahezu so beständige Art unlösl. S, wie die Zersetzung von S_2Cl_2. Bei der gegenseitigen Zersetzung von SO_2 und H_2S wird um so mehr unlösl. S gebildet, je grösser der Ueberschuss an SO_2 ist (De Luca und Ubaldini, C. r. **64**. 1200). Aus H_2SO_4 entsteht unlösl. S durch Electrolyse, durch Einwirkung von H_2S und H_3P (Berthelot l. c.).

Bei unvollständiger Verbrennung von H_2S, CS_2 (Berthelot l. c.) bei der Zersetzung von H_2S durch rauchende HNO_3 (Münster, J. **1851**. 315 im Ausz. A. **80**. 258) durch Cl, J, HNO_3, N_2O_4, Königswasser. Eisenoxydsalze (Selmi, J. Pharm. [3], **21**. 418) und Chlorschwefel (Selmi und Missaghi) bildet sich gleichfalls und fast ausschliesslich unlösl. S. Beim Zersetzen einer Lsg. von Ferrisalz mit dem 50- bis 100fachen Vol. H_2S-Wasser wird die Flüss. vorübergehend tiefblau — sogen. blauer S; scheidet aber alsbald weissen S aus (Wöhler, A. **86**. 373). Werden unlösl. Schwefelmetalle mit rauchender HNO_3 oxydirt. so scheidet sich gelber, fast ganz unlösl. S aus (Berthelot l. c.).

Schmilzt man S bei ca. 115° oder darüber in HNO_3 oder SO_2, so tritt oberflächlich die Bildung von unlösl. S ein (Berthelot l. c.).

Durch Erhitzen von S mit 0,25% J, auch weniger, entsteht ein schwarzer, unlösl. S, der lange elastisch bleibt, Metallglanz besitzt; Br gibt einen weicheren, wachsgelben S, von dem bis 80% unlösl. sind (Dietzenbacher, C. r. **56**. 39).

Sämmtlicher unlösl. S ist amorph, bildet meist ein lockeres Pulver,

unlösl. in CS_2 und den übrigen Lsgsmitteln für S; durch allmählichen Uebergang in rhombischen S wird er lösl.; die weniger beständigen Arten werden in Berührung mit Chlorschwefel, Bromschwefel, J, rauchender NHO_3 und anderen Oxydationsmitteln bei gewöhnlicher T. in eine beständigere Art, wie eine solche durch Zersetzung von S_2Cl_2 mit H_2O entsteht, übergeführt. SG. des unlösl. S = 2,046 (Troost und Hautefeuille, C. r. **69**. 48).

Eine angeblich neue Modifikation, δS genannt, entsteht nach Debus (Ch. N. **57**. 87) bei Einwirkung von H_2S auf eine wässrige Lsg. von SO_2, bis diese zersetzt ist, neben Trithionsäure, Tetrathionsäure, Pentathionsäure und einer andern Säure, die noch mehr S enthält. Der δ S scheidet sich als colloidale, zähe, gelbe, halbflüss. Masse aus, die in viel H_2O theilweise lösl. ist, und gleicht bis zu einem gewissen Grade der aus Silikaten durch Säuren abgeschiedenen Kieselsäure.

Der Sied. des S liegt bei 760 mm bei 448,4°, bei 779,89 mm, bei 450° (Regnault, Mém. de l'acad. des sciences, **26**. 526); niedriger fanden ihn Hittorf (P. A. **126**. 196) zu 447°; Deville und Troost (C. r. **85**. 821) etwas über 440°; Dumas (A. ch. **50**. 175) zu 440°. Der Dampf ist orangefarben bis dunkelgelb. Bei gewöhnlicher T. besitzt S schon eine merkliche Tension, die Brame (Instit. **1851**. 421) durch Schwarzfärbung von metallischem Ag, v. Schrötter (Wien. Ac. Anz. **1872**. 121) durch Bildung von HgS im Vakuum nachgewiesen haben.

Die Entzündungs-T., bestimmt durch Ueberleiten von Luft über S, der in einem Bade von H_2SO_4 erw. wurde, fanden Rutherford Hill (Ch. N. **61**. 125) zu 248°, Blount (Ch. N. **61**. 153) zu 261°; Watt hatte 250° gefunden. Das Spectrum des in Luft verbrennenden S ist kontinuirlich (Salet, C. r. **68**. 404); das sehr komplizirte Spectrum einer Wasserstoffflamme, in welche dampfförmiger S eingeführt wird, hat Mulder (J. pr. **91**. 112), das durch elektrische Entladungen erzeugte Spectrum Salet (C. r. **73**. 559), das Spectrum des Schwefeldampfes Ciamician (A. W. **78**. 869), das Absorptionsspectrum Salet (C. r. **74**. 865) und Gernez (C. r. **74**. 803) studirt.

AG. nach Versuchen von Stas, berechnet von L. Meyer und Seubert (Atomgewichte der Elemente. Leipzig, 1883) = 31,98; wird aber bei Berechnungen gewöhnlich = 32 gesetzt. Aeltere Bestimmungen haben etwas höhere Zahlen ergeben.

MG. bei gewöhnlicher oder mindestens nicht zu hoher T. = S_8, indem Hertz (O. **6**. 358) nach der Raoult'schen Methode für in Naphtalin gelösten S 254 fand, während für S_8 ber. 256 ist. Beckmann (O. **5**. 76) hatte nach seiner Methode der Sied.-Erhöhung für in CS_2 gelösten S Zahlen erhalten, welche höher sind, als die für S_6 berechneten; Paternò und Nasini (Rendic. Acad. Lincei, **4**. 1. Sem. 782) fanden Zahlen, die auf S_6 hinweisen. Für T. nahe dem Sied. des S ergeben sich als D. Zahlen, die dreimal so hoch sind, als die für S_2 berechneten; Dumas fand 6,5635; Mitscherlich 6,9; Troost bei 440° und 104 mm 6,7, bei 440° und 60 mm 6,3 (C. r. **86**. 1490); Biltz (B. **21**. 2013) fand nach dem Gasverdrängungsverfahren Zahlen, die Mol. von der Formel S_6 nicht erweisen; wohl aber dürfte die

Annahme berechtigt sein, dass der Schwefeldampf aus Mol. verschiedener, mit zunehmender T. abnehmender Grösse besteht. Für hohe T. wurden folgende Zahlen bestimmt:

bei 714 bis 743° D = 2,7 (Bineau, C. r. **49**, 799)
„ 860 bis 1040° „ = 2,23 (Deville und Troost, C. r. **56**. 891)
„ 834 bis 1162° „ = 2,36 (Bineau, C. r. **49**. 799)
„ 1560° „ = 2,17 (V. Meyer, B. **12**. 1112)

auch bei 1700° erhielten Biltz und V. Meyer Zahlen, die auf die für S_2 berechnete D. = 2,216 stimmen.

Die W. des S wird in normalen Verbindungen, d. i. in solchen, in denen S die höchste W. zeigt, gleich 4 angenommen, und sind nach Klinger und Maassen (A. **243**. 193) nach Beobachtungen an organischen Verbindungen, in denen vierwerthiger S vorkommt, alle 4 W. gleichwerthig; Krüger (J. pr. N. F. **14**. 193) und Nasini und Scala (Rendic. ac. Lincei, **4**. 1. Sem. 232) bestreiten dies. In höheren T. fungirt der S in seinen Verbindungen als zweiwerthiges Element.

Das spez. Vol., d. i. der Quotient des SG. in das AG. ist für rhombischen S = 15,117; in Verbindungen, in denen er nur an ein Element gebunden ist, = 28,6, in Verbindungen, in denen er an zwei Elemente gebunden ist, = 22,6 (Kopp, A. **96**. 153). Nach Buff (Spl. **4**. 129) ist der Werth des spez. Vol. abhängig von der Zahl der W. die S äussert: $\overset{II}{S} = 27,8$; $\overset{IV}{S} = 22,6$; $\overset{VI}{S} = 12$.

Atomwärme für $\overset{II}{S} = 5,4$, für $\overset{VI}{S} = 3,8$ (Buff l. c. 164); 5,22 (Kopp, Spl. **3**. 290); 5,68 (Regnault).

Erkennung. Mit Metallen verbundenen S erkennt man oft daran, dass die Sulfide bei Abschluss der Luft erh. ein Sublimat von S liefern, bei Zutritt der Luft erh. geben sie SO_2 und auf Zusatz verd. Mineralsäure entwickelt sich H_2S. In H_2O lösl. Polysulfurete scheiden hierbei S ab, der nach dem Auswaschen und Trocknen beim Erhitzen im geschlossenen Rohr ein gelbes Sublimat gibt und beim Erhitzen an der Luft zu SO_2 verbrennt. Schwefelmetalle, die durch verd. Säure nicht zersetzt werden, geben beim Erwärmen mit konz. HNO_3 oder Königswasser H_2SO_4 und scheiden dabei oft S ab. Beim Schmelzen mit KNO_3 und Na_2CO_3 geben alle Sulfide Sulfat. Lösl. Sulfide erkennt man auch wie H_2S mit Bleioxydnatron oder Nitroprussidnatrium. Schmilzt man Sulfid mit KOH im Porzellanschälchen oder Platinlöffel, löst die Schmelze in wenig H_2O und bringt die erw. Lsg. auf blankes Ag, so färbt sich dies braunschwarz (Heparreaktion). Brunner (Fr. **1881**. 390) mengt die zu prüfende Substanz mit konz. Kalilauge, setzt Nitrobenzol und Alk. zu und lässt unter Umrühren stehen. Bei Anwesenheit von S tritt allmählich Rothfärbung ein.

Anwendung. Man benutzt S zur Darstellung von SO_2, Sulfiten und Hyposulfiten, H_2SO_4, CS_2, Schwefelleber, Schwefelchlorür, Zinnober, Musivgold, Ultramarin, Spencemetall etc., zum Vulkanisiren von Kautschuk, Guttapercha, zu Abgüssen, Kitten, zur Darstellung von Schiesspulver, Zündhölzchen, Schwefelfäden, gegen Traubenkrankheit, als Arzneimittel etc.

Schwefel und Wasserstoff.

Es sind zwei Verbindungen bekannt: H_2S Schwefelwasserstoff und H_2S_5 (höchst wahrscheinlich) Wasserstoffhyper- oder Wasserstoffsupersulfid.

Schwefelwasserstoff.

Wasserstoffsulfid. Schwefelwasserstoffsäure.

H_2S; Konstitutionsformel: H-S-H; MG. 33,98; enthält in 100 Thln. 94,11 S, 5,89 H.

Geschichtliches. Obwohl die Schwefelmilch, d. i. durch Zersetzung von lösl. Schwefelmetallen gefällter S bereits Geber bekannt war, so wird doch der bei dieser Fällung entstehende H_2S erst im 16. und 17. Jahrhundert von Libavius und Lemery unter der Bezeichnung „schwefelige Dämpfe" erwähnt und die durch ihn bewirkte Schwarzfärbung von Bleiweiss, resp. Silbergegenständen betont. Dass das aus Schwefelwässern entweichende Gas die gleiche Wirkung hat, erwähnt Boyle 1663; dass das Gas brennbar ist, entdeckte Meyer in Osnabrück 1764, vielleicht vor ihm 1754 Rouelle. Die erste genauere Untersuchung des H_2S rührt von Scheele 1777 (Abh. von Luft und Feuer) her, der auch die Darstellung aus Kalk- oder Kalischwefelleber, MnS und FeS mit Säuren lehrte. Berthollet stellte 1796 die Natur des H_2S als die einer sauerstofffreien Säure fest und untersuchte auch einige seiner Verbindungen. Hydrothionsäure wurde der Körper 1801 von Trommsdorff genannt (vergl. Kopp, Gesch. Bd. 3. 317).

Vorkommen. H_2S findet sich in den sogen. Schwefelwässern, in denen er durch Zersetzung der lösl. Schwefelmetalle durch die CO_2 der Luft frei gemacht wird; in vulkanischen Exhalationen; bildet sich durch Reduktion von Sulfaten, speziell Gips, und Zersetzung der entstandenen Schwefelmetalle, ferner bei der Fäulniss schwefelhaltiger organischer Substanzen, der sogen. Eiweisskörper, unter dem Einflusse von Mikroorganismen.

Bildung und Darstellung. H_2S entsteht, wenn H durch siedenden S geleitet wird (Cossa, B. **1.** 117. Merz und Weith, B. **2.** 341); wenn Schwefeldampf mit H über auf 400° erh. Bimsstein geleitet wird (Corenwinder, A. ch. [3] **34.** 77) oder wenn durch das Gemenge elektrische Funken hindurch gehen (Chevrier, C. r. **69.** 136); wenn S in der Form von Schwefelblumen um die Elektroden einer mit H gefüllten Röhre gebracht wird (Boillot, C. r. **70.** 97). Januario (G. **10.** 46) findet, dass die Vereinigung schon bei 120° begint; bei 200° ist sie schon sehr bemerklich. Nach Cross und Higgins (Ch. N. **39.** 130) entsteht H_2S aus H_2O und S bei 100° nach: $2H_2O + S_3 = 2H_2S + SO_2$.

Aus Wasserdampf und siedendem S bilden sich bei 440° nach Myer's (J. pr. **108.** 123) H_2S und Pentathionsäure (die aus der Einwirkung des gebildeten H_2S auf SO_2 entsteht), obwohl H_2S für sich

allein schon bei 400° zerfällt. Boehm (M. 3. 224) beobachtete die Bildung von H_2S beim längeren Stehen von Schwefelblumen mit Quellwasser bei Luftabschluss; die Bildung wird verhindert durch Luftzutritt, H_2SO_4, Phenol, theilweise auch durch CS_2; die Bildung von H_2S beim Kochen von S mit H_2O wird durch Phenol nicht verhindert.

H_2S bildet sich ferner bei Zersetzung von Metallsulfiden durch Säuren: $FeS + H_2SO_4 = H_2S + FeSO_4$ und $Sb_2S_3 + 6\,HCl = 3\,H_2S + 2\,SbCl_3$.

Auf ähnliche Art bildet sich auch der in den natürlichen Schwefelquellen vorkommende H_2S aus CaS, das durch Reduktion aus $CaSO_4$ (Gips) entstanden ist.

Sulfide, die durch gewisse Säuren nicht zersetzt werden, können bei Gegenwart eines Metalles, das in der betreffenden Säure lösl. ist, H_2S entwickeln; so gibt Bleiglanz (PbS) mit H_2SO_4 bei Gegenwart von Zn H_2S, indem der nascirende H das Sulfid angreift (Casamajor, Ch. N. **44**. 44). Die gleiche Wirkung haben auch HCl und Zn auf PbS, und die Entwickelung erfolgt so leicht, dass die zur Entwickelung von H aus Zn und H_2SO_4 gebräuchlichen konstanten Gasentwickelungsapparate (von Kipp und ähnliche) benutzt werden können (Skey, Pol. C. Bl. **27**. 593). PbS gibt mit Kochsalzlsg. und HCl nach Stolba (Ch. C. **1887**. 1217) ebenfalls leicht H_2S. Sehr reinen H_2S erhält man nach Habermann (Ch. Z. **13**. 314) aus der Umsetzung von $MgCl_2$ mit CaS, indem zuerst nach: $MgCl_2 + n\,H_2O = Mg(OH)_2 + 2\,HCl + (n-2)\,H_2O$ beim Kochen Abspaltung von HCl stattfindet, und diese mit $CaS + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2S$ liefert.

Nach Galletly (Ch. N. **24**. 107) erhält man durch Erhitzen von Paraffin und S im Glaskolben einen regelmässig, sich ruhig entwickelnden Strom von H_2S, der durch Entfernen der Flamme beliebig unterbrochen, durch neuerliches Erhitzen wieder in Gang gebracht werden kann. Ebenso verhält sich der höher siedende Theil der Petroleum-Kohlenwasserstoffe, die sogen. Oleonaphta, die nach Lidoff (Ch. C. **1882**. 22) bei 350 bis 400° mit S einen regelmässigen Strom H_2S liefert, wenn man pro Minute etwa 3 bis 5 Tropfen Naphta zum S zufliessen lässt.

Gewöhnlich benutzt man die Zersetzung von Schwefeleisen mit H_2SO_4 und von Schwefelantimon mit HCl zur Bereitung von H_2S. Da FeS fast immer unverbundenes Fe enthält, so ist der daraus gewonnene H_2S nicht frei von H, was jedoch in der Regel bedeutungslos ist; enthält die H_2SO_4 As, so wird der H_2S durch Arsenwasserstoff verunreinigt. Zur Darstellung von arsenfreiem H_2S benutzt man Schwefelantimon, das frei von As ist, oder es muss der aus FeS entwickelte H_2S entsprechend gereinigt werden. Lenz (Fr. **22**. 393) leitet das arsenwasserstoffhaltige Gas durch vier Waschflaschen, welche der Reihe nach 1 Thl. HCl und 2, 4, 8 Thle. H_2O, die letzte nur H_2O enthalten, und bei deren Zusammenstellung Gummistöpsel und vulkanisirte Schläuche vermieden werden sollen; das Gas, das die letzte Flasche verlässt, soll selbst nach stundenlangem Einleiten keine Spur von As_2S_3 mehr geben. Nach Hager (Ph. C. **25**. 213) ist diese Reinigung nicht vollständig; ein reines Gas erhält man durch Verwendung von HCl statt H_2SO_4 zur Zersetzung des FeS, und noch besser ist es, statt FeS, da auch dieses arsenhaltig sein kann, auf nassem Wege dargestelltes Schwefelzink zu benutzen. Divers und Shimidzu (Ch. N. **50**. 233) empfehlen Magnesiumhydrosulfid

$Mg(SH)_2$ durch Erhitzen auf 60 bis 65° zu zersetzen. Das Hydrosulfid wird durch Einleiten von H_2S in eine wässerige Suspension von MgO, nach Gerhard (Arch. Pharm. [3] 23. 384) durch Mischen von Schwefelcalcium mit Magnesiumchlorid oder Sulfat erhalten; die Entwickelung von H_2S ist sehr regelmässig. Fresenius (Fr. 26. 339) empfiehlt Schwefelcalcium mit Gips zu Brei angemacht, in Würfel geformt und getrocknet mit verd. HCl (1 Thl. SG. = 1,12, 1 Thl. H_2O). Winkler (Fr. 27. 26) empfiehlt Schwefelbarium. Jacobsen (B. 20. 1999) leitet getrockneten arsenhaltigen H_2S zur Reinigung über in Röhren vertheiltes J, indem AsH_3 dabei in AsJ_3 und HJ umgesetzt wird, während H_2S durch J nicht verändert wird.

Eigenschaften. H_2S ist ein farbloses Gas, von dem eigenthümlichen Geruche, den Eier beim Faulen infolge der Bildung von H_2S zeigen. SG. (Luft = 1) 1,1912 nach Gay-Lussac und Thénard, 1,1791 nach Thomson, berechnet 1,1769.

1 l H_2S bei 0° und 760 mm Druck wiegt 1,5223 g. H_2S verhält sich wie eine schwache Säure, röthet Lackmus; ist brennbar. Ein Gemenge von 2 Vol. H_2S und 3 Vol. O verbrennt angezündet mit Explosion zu H_2O und SO_2. In H_2O, Alk., auch andern Flüss., ist H_2S lösl.; Carius hat (A. 94. 140) folgende Tabelle der Absorptionskoeffizienten mitgetheilt.

T.	Absorptions-Koeffizient für		T.	Absorptions-Koeffizient für	
	H_2O	Alk.		H_2O	Alk.
0°	4,3706	17,891	21°	2,8430	7,030
1	4,2874	17,242	22	2,7817	6,659
2	4,2053	16,606	23	2,7215	6,300
3	4,1243	15,983	24	2,6624	5,955
4	4,0442	15,373	25	2,6041	5,625
5	3,9652	14,776	26	2,5470	
6	3,8872	14,193	27	2,4909	
7	3,8102	13,623	28	2,4357	
8	3,7345	13,066	29	2,3819	
9	3,6596	12,523	30	2,3290	
10	3,5858	11,992	31	2,2771	
11	3,5132	11,475	32	2,2262	
12	3,4415	10,971	33	2,1764	
13	3,3708	10,480	34	2,1277	
14	3,3012	10,003	35	2,0799	
15	3,2326	9,539	36	2,0332	
16	3,1651	9,088	37	1,9876	
17	3,0986	8,650	38	1,9430	
18	3,0331	8,225	39	1,8994	
19	2,9687	7,814	40	1,8569	
20	2,9053	7,415			

Durch Druck und niedrige T. lässt sich H_2S verflüssigen; die Tension beträgt nach Faraday (A. 56. 156).

für −70°	1,09 Atm.	für −18,9°	5,96 Atm.
−50	2,00 „	−3,33	6,36 „
−40	2,86 „	+8,89	13,70 „
−31	3,95 „	+11,11	14,60 „

Lässt man H_2S von Holzkohle in einem zugeschmolzenen Knierohre absorbiren, erw. sodann die Kohle und kühlt den leeren Schenkel in einer Kältemischung ab, so erhält man auch flüss. H_2S (Melsens, Rep. Pharm. **1873**. 598). Auch durch Zerlegung von Wasserstoffsupersulfid in einem Knierohre lässt sich die Verdichtung ausführen (Gorup-Besanez). Bei der Verflüchtigung flüss. H_2S wird 1 Thl. desselben fest, bildet eine weisse schneeartige Masse von der T. — 85,5°; Sied. des flüss. H_2S für Normaldruck nach Regnault — 61,8°. Flüss. H_2S ist eine farblose, bewegliche, stark lichtbrechende Flüss.; Brechungsexponent ist nach (Bleekrode, Rec. **4**. 77): n = 1,380 bei 12,5° für D, 1,384 bei 18,5° für D und 1,390 bei 18,5° für Sonnenlicht. Brechungsexponent des Gases = 1,000639 für weisses Licht (Croullebois, A. ch. [4] **20**. 136).

Durch Einleiten von H_2S bei — 18° in Alk. hat Wöhler (A. **33**. 125) eisartige Kryst. erhalten, die beim Herausnehmen aus der Kältemischung schmelzen, und ein festes Hydrat des H_2S sind. Nach Forcrand (C. r. **94**. 967) entstehen die Kryst. bei verschiedenen T. unter folgendem Druck:

+ 0,5°	1,1 Atm.	+ 11,8°	3,5 Atm.	+ 23,0°	9,2 Atm.
2,0	1,4 „	14,5	4,25 „	25,0	11,0 „
5,0	1,7 „	17,5	5,8 „	28,5	16,0 „
9,0	2,5 „	19,8	7,1 „		

Ueber diese T. hinaus entstehen die Kryst. selbst bei hohem Drucke (bis 50 Atm.) nicht, wohl aber entstehen zwei nicht mischbare Flüss., nämlich flüss. H_2S und H_2O; das Hydrat hat somit keinen eigentlichen S., sondern eine Art von kritischem Zersetzungspunkt, der bei ca. + 30° liegt. Das Hydrat des H_2S ist viel beständiger, als andere ähnliche Verbindungen, und ist in geschlossenen Röhren haltbar. Die Formel gab Forcrand zuerst mit $H_2S + 15\,H_2O$, später $H_2S + 12\,H_2O$ (C. r. **106**. 849 und 939), zuletzt mit $H_2S + 7\,H_2O$ (C. r. **106**. 1357).

Die Bildungswärme des Gases ist nach Thomsen (Thermoch. Unters. Bd. **2**. 63) = + 4740 cal.; die Lösungswärme = + 4560 cal.; die Bildungswärme in wässriger Lsg. = + 9300 cal. Die spez. Wärme für konstanten Druck = 0,2423 (Croullebois l. c.).

H_2S, wie auch die Lsg. in H_2O, sind sehr giftig; Luft, die 0,06 Vol.-% an Gas enthält, ist für Vögel, solche die 0,12 Vol.-% enthält für Hunde irrespirabel und wirkt tödtlich. Nach Lehmann (Münch. Sitz. Ber. **1887**. 179) wirken schon 0,07 Vol.-% bei fünfstündigem Einathmen auf die gewöhnlichen Versuchsthiere tödtlich.

Die Lsg. von H_2S in H_2O, Schwefelwasserstoffwasser, oxydirt sich ziemlich rasch durch den O der Luft unter Bildung von H_2O und Abscheidung von S; Einwirkung des Lichtes befördert die Oxydation (Raab, N. Rep. Pharm. **19**. 10). Zur Verlangsamung der Oxydation hat Mohr (Z. **8**. 113) empfohlen, die Lsg. mit Petroleum zu überschichten; Shilton (Ch. N. **60**. 335) fügt zu gleichem Zwecke für je 50 ccm gesättigter Lsg. 1 ccm Glycerin zu.

H_2S als Gas, wie auch in Lsg., wird durch oxydirend wirkende Körper zersetzt; so durch die Sauerstoffsäuren des N, Cl, Br, J auch durch SO_2, die Oxyde vieler Metalle selbst in trockenem Zustande z. B. Mangansuperoxyd (Wagner, D. **195**. 532) Bleisuperoxyd, Eisenoxyd. J

wirkt nur zersetzend in Lsgn., die weniger als 25% HJ, die zur Lsg. dient, enthalten; darüber hinaus findet keine Zersetzung statt (Berthelot, C. r. **76**. 741). Sie erfolgt durch dunkle elektrische Entladungen (Berthelot, C. r. **82**. 1360); durch Erh. auf 440° spurenweise, bei der T. des Erweichens des Glases bis zu 7% des Gases (Beketoff, B. **4**. 933); CO_2 zersetzt H_2S bei heller Rothglut nach: $CO_2 + H_2S = CO + H_2O + S$; Bildung von Kohlenoxysulfid ist fraglich, da dieses in der Hitze selbst zerlegt wird (Köhler, B. **11**. 205).

Die Konstitution ist H.S.H (Analogon des H_2O); da beide H-At. durch Metalle ersetzbar sind, so muss H_2S als zweibasische Säure betrachtet werden. Nach Thomsen (B. **3**. 192) verhält sich H_2S dagegen als einbasische Säure, seine Formel ist H.(SH) zu schreiben und sind die Sulfhydrate H.SR keine sauren, sondern neutrale Salze: in wässeriger Lsg. gelingt es nicht, beide H-At. durch Metall zu ersetzen. Thomsen betrachtet die sonst als neutrale Salze geltenden Verbindungen $\overset{II}{R}S$ als basische oder Oxysulfide $R\genfrac{}{}{0pt}{}{-SH}{-OH}$ und die Sulfide $\overset{I}{R}_2S$ als molekulare Gemenge von $H.S\overset{I}{R}$ und $H.O\overset{I}{R}$.

Die Sulfide bilden sich durch direkte Vereinigung von S mit Metallen: a) bei gewöhnlicher T. z. B., HgS, CuS; b) bei höherer T. z. B., die Sulfide der Schwermetalle der Cu-Gruppe, auch der meisten Metalle der Fe-Gruppe, die Sulfide der sogen. elektronegativen Metalle, wie Sn, ferner die Sulfide von P, As, Sb, Bi; c) durch starken Druck (Spring, Bl. Acad. Belg. [3] **5**. 492) wie PbS, CuS.

Metalloxyde geben beim Erhitzen mit S Sulfid und SO_2, z. B. As_2S_3, Cu_2S, MnS u. s. w.; die Oxyde und Karbonate der Alkalimetalle geben ausser Sulfiden auch Thiosulfate $\overset{I}{R}_2S_2O_3$ nach: $3R_2CO_3 + 12S = 2R_2S_5 + R_2S_2O_3 + 3CO_2$, und heissen diese Gemenge Schwefellebern. Durch Erhitzen von Schwefellebern mit Oxyden von Cr, Cl, Ur etc. entstehen die Sulfide dieser Metalle, die auf anderem Wege überhaupt nicht darstellbar sind.

Elemente wie Ti, Al verbinden sich nur dann mit S, wenn ihre Oxyde für sich oder mit Kohle gemengt im CS_2-Dampf geglüht werden, bei manchen Metallen, wie Fe, Pb, Sb genügt das Erhitzen der Oxyde mit CS_2 im geschlossenen Rohre auf 250°, oder die Einwirkung von CS_2 auf in H_2O suspendirte Oxyde bei 200° (Schlagdenhauffen, J. **1856**. 293 und **1857**. 87).

Aus H_2S entstehen Sulfide, resp. Sulfhydrate durch Einleiten des Gases in die Lsgn. von Hydroxyden (z. B. PbO), durch Fällung von Lsgn. der Schwermetalle, Edelmetalle, elektronegativen Metalle, wenn die Lsgn. so weit verd. sind, dass die durch den H_2S nach: $\overset{II}{R}(NO_3)_2 + H_2S = \overset{II}{R}S + 2HNO_3$ freigemachte Säure nicht lösend auf das gebildete Sulfid wirkt.

Mit vielen Schwermetallen, die mehrere Sulfide geben, bildet H_2S in Glühhitze die niederigen Sulfide, wie Cu_2S, während durch Fällung aus Lsgn. die höheren Sulfide, wie CuS, entstehen.

Sulfide entstehen ferner durch Reduktion von Schwefelsauerstoffverbindungen der Metalle: auf diesem Wege werden z. B. die Sulfide der Erdkalimetalle dargestellt.

In H_2O lösl. sind die Sulfide der Metalle der Alkalien und der Erdalkalien, in H_2O unlösl., aber in Alkalisulfiden zu Sulfosalzen lösl. die Sulfide der elektronegativen Metalle, des Au und der Pt-Metalle; in H_2O und Alkalisulfiden unlösl., in HCl lösl. die Sulfide von Zn, Mn, Fe, Ur; in HCl unlösl., aber in HNO_3 lösl. sind die Sulfide von Ni, Co, Pb, Cu, Ag, Cd, Bi; nur in Königswasser lösl. sind Hg_2S und HgS; verd. H_2SO_4 wirkt wie HCl, konz. H_2SO_4 zersetzt beim Erhitzen alle Sulfide unter Bildung von Sulfaten neben SO_2. Sind die mit S verbundenen Metalle oder Metalloide leicht flüchtig, wie Hg, As, so verflüchtigen sich die Sulfide bei Luftabschluss in höherer T. unzersetzt, sie sublimiren. Sind die Metalle dagegen nicht flüchtig, so kann bei Luftausschluss entweder ein vollständiger Zerfall eintreten (Sulfide der Edelmetalle), ein partieller (höhere Sulfide von Sn, Cu etc), oder dieselben bleiben ganz unverändert (Sulfide der unedlen Metalle). Beim Erhitzen unter Luftzutritt kann Bildung von SO_2 und Metall erfolgen: Sulfide der Edelmetalle; von SO_2 und Metalloxyd: Sb_2S_3, Bi_2S_3, SnS_2; von Metallsulfat: Alkalisulfide, auch manche Sulfide von Schwermetallen wie Fe, Cu, Pb; bei PbS können beide Reaktionen gleichzeitig eintreten, nach: $PbS + 3O = PbO + SO_2$, und $PbS + 4O = PbSO_4$.

O_3 wirkt bei gewöhnlicher T. sehr energisch auf Sulfide; nach Mailfort (C. r. **97**. 860 und 1186) bilden sich Sulfate oder Hyperoxyde neben SO_3.

Die Halogene zersetzen, wie auch HNO_3 und Halogenwasserstoff, die Sulfide zumeist bei gewöhnlicher T., rascher beim Erhitzen.

H in Glühhitze reduzirt aus ihren Sulfiden unter Bildung von H_2S Sb, Bi, Sn, Co, Ag, Hg. Wasserdampf gibt mit manchen Sulfiden Oxyde und H_2S.

Die Sulfhydrate (Hydrosulfide, saure Sulfide) der Alkalimetalle entstehen beim Sättigen der Lsgn. von ROH mit H_2S; die der Erdkalimetalle beim Lösen der Sulfide in H_2S. Durch alle Säuren werden sie unten Entwickelung von H_2S zersetzt. In Lsg. der Luft ausgesetzt erleiden sie allmählich Zersetzung, bei der zunächst H_2S gebildet, dieser zu H_2O und S oxydirt, und schliesslich der S zu Polysulfuret R_2S_x gelöst wird; nach längerer Zeit kommt es zu totaler Zersetzung und Ausscheidung von S.

Erkennung. H_2S frei oder gebunden wird durch Lsgn. von Pb, Cu schwarz, nach dem Ansäuern mit HCl durch Lsgn. von As, $SnCl_4$ gelb, von $SbCl_3$ orange gefällt. Sehr geringe Mengen von H_2S werden bereits durch den Geruch wahrgenommen, mit alkalischer Bleizuckerlsg. getränktes Papier wird durch Spuren von H_2S gebräunt oder geschwärzt. Leitet man schwefelwasserstoffhaltiges Gas durch eine alkalisch gemachte Nitroprussidnatriumlsg., so färbt sich diese prächtig violett. Nach Caro und Fischer (Fr. **23**. 226; B. **1883**. 2234) erkennt man Spuren von H_2S, wenn man die zu prüfende Flüss. mit 0,02 Vol. rauch. HCl und einigen Körnchen von schwefelsaurem Paraamidodimethylanilin versetzt und nach dessen Lsg. 1 bis 2 Tropfen verd. Lsg. von Fe_2Cl_6 zusetzt. Bei Gegenwart von H_2S bildet sich Methylenblau.

Anwendung. H_2S dient zum Reinigen der H_2SO_4 von Pb und As, zur Gewinnung von Cu, zur Darstellung von Zinnober, Schwefel-

ammonium etc. Ausgebreitete Anwendung findet er in der chemischen Analyse. Der in manchen Industriezweigen reichlich auftretende H_2S wird verbrannt, um die entstandene SO_2 zur Fabrikation von H_2SO_4 oder zur Gewinnung von S zu benutzen ($2H_2S + SO_2 = S + 2H_2O$).

Wasserstoffsupersulfid.

H_2S_5 (wahrscheinlich); Konstitutionsformel H.S.S.S.S.S.H.

Geschichtliches. H_2S_5 wurde von Scheele 1777 entdeckt und von Berthollet zuerst genauer untersucht.

H_2S_5 entsteht in Form öliger Tropfen beim Eingiessen eines Polysulfurets, am besten CaS_5, in HCl. Wird umgekehrt eine Säure zu dem Polysulfuret gebracht, so bildet sich kein Hypersulfid; sondern $RS_5 + 2\,HCl = RCl_2 + H_2S + S_4$. Da H_2S_5 reichlich S löst, so ist die Reindarstellung und damit auch die Feststellung der Molekularformel mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden. Berthollet nahm die Formel H_2S_5, Thénard (A. ch. **48**. 79) wegen der Aehnlichkeit mit H_2O_2 H_2S_2 an; Ramsay (Soc. [2] **12**. 857) fand Zahlen, die zwischen H_2S_7 und H_2S_{10} liegen, Sabatier (C. r. **100**. 1346) solche, die auf H_4S_5 hinwiesen. Neuester Zeit hat Rebs (A. **246**. 356) gefunden, dass aus jedem Polysulfuret Supersulfid und zwar von gleicher Zusammensetzung erhalten wird nach folgenden Gleichungen:

$$Na_2S_5 + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2S_5$$
$$4\,Na_2S_4 + 8\,HCl = 8\,NaCl + 3\,H_2S_5 + H_2S$$
$$4\,Na_2S_3 + 8\,HCl = 8\,NaCl + 2\,H_2S_5 + 2\,H_2S$$
$$4\,Na_2S_2 + 8\,HCl = 8\,NaCl + H_2S_5 + 3\,H_2S$$

Die Annahme, dass verschiedenen Polysulfureten verschiedene Wasserstoffsupersulfide entsprechen, ist nach Rebs irrig.

Rebs beschreibt H_2S_5 als hellgelbes durchsichtiges Oel; SG. = 1,71 bei 15°, während von allen früheren Untersuchern höheres SG., infolge gelösten S gefunden war. Geruch eigenthümlich, widrig, reizend; Geschmack süss und bitter zugleich. Nach Sabatier (l. c.) lässt es sich unter 4 bis 10 mm Druck bei 60 bis 85° überdestilliren und ist dann farblos; wird bei höherer T. dest., so ist es gelblich gefärbt; es ist sehr beständig, besonders wenn S darin gelöst ist. Zersetzend wirken besonders Licht und alle Körper, die auf H_2S oder S eine physikalische oder chemische Wirkung ausüben, wie J, Br, $KMnO_4$, Holzkohle, Pt-Schwamm, H_2O, Alk., Ae. Vollkommen trocken, d. i. in Berührung mit Chlorcalcium, ist es in zugeschmolzenen Röhren unveränderlich (Bunsen, P. A. **46**. 103).

Die Konstitution ist wohl von einem zweiwerthigen S durch Bildung einer Kette von 5 At. abzuleiten.

Schwefel und Sauerstoff.

Derzeit sind vier Oxyde des S bekannt, von denen drei sich mit H_2O zu starken Säuren verbinden; ausserdem sechs Sauerstoffsäuren des S, denen keine Anhydride entsprechen, von denen vier, durch eine sehr ähnliche

Konstitution ausgezeichnet, als sogen. Thionsäuren zusammengefasst werden. Dem zunehmenden Gehalte an O entsprechend, werden diese Verbindungen in folgender Reihenfolge betrachtet werden:

Oxyde:	Säuren:
—	Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$
—	Hydroschweflige Säure H_2SO_2
Schwefelsesquixod S_2O_3	—
Schwefeldioxyd SO_2	Schweflige Säure H_2SO_3
Schwefeltrioxyd SO_3	Schwefelsäure H_2SO_4
Schwefelheptoxyd S_2O_7	Ueberschwefelsäure HSO_4
	Thionsäuren:
	Dithionsäure $H_2S_2O_6$
	Trithionsäure $H_2S_3O_6$
	Tetrathionsäure $H_2S_4O_6$
	Penthathionsäure $H_2S_5O_6$

Thioschwefelsäure.

Unterschweflige Säure, Dithionige Säure.

$H_2S_2O_3$; Konstitutionsformel $SO_2 \begin{matrix} - SH \\ - OH \end{matrix}$; MG. 113,84;
100 Thle. enthalten 1,75 H, 56,14 S, 42,06 O.

Geschichtliches. Stahl hatte 1718 die Auflösung von Fe in wässriger Lsg. von SO_2 beobachtet, was von Berthollet 1789 bestätigt wurde; den gleichen Vorgang bei Anwendung von Zn und Sn beobachteten Fourcroy und Vauquelin 1798. Chaussier entdeckte 1799 bei der Bereitung von Soda durch Glühen von Na_2SO_4 mit Kohle das Natriumthiosulfat. Vauquelin erkannte in diesem Salze mit S verbundenes Na_2SO_4; Gay-Lussac (1813) betrachtete die darin enthaltene Säure als eine niedrigere Oxydationsstufe des S als die SO_2, und nannte sie acide hyposulfureux (Kopp, Gesch. Bd. 3. 316).

Der Name Thioschwefelsäure wurde von Wagner (D. **225**. 382) in Vorschlag gebracht, um diese Säure von der von Schützenberger entdeckten unterschwefligen Säure zu unterscheiden; ausserdem drückt er eine einfache Beziehung zur H_2SO_4 aus.

Bildungsweise und Darstellung. Die freie Säure und ihr Anhydrid sind nicht bekannt, da beim Zersetzen der Thiosulfate die im ersten Momente entstehende Säure sofort zerfällt nach: $H_2S_2O_3 = SO_2 + H_2O + S$.

Umgekehrt drückt diese Gleichung auch eine der wichtigsten Bildungsweisen der Thiosulfate aus. Diese entstehen durch Kochen von Lsgn. von Kalium- oder Natriumsulfit mit S nach: $R_2SO_3 + S = R_2S_2O_3$.

Diese Methode wird im fabrikmässigen Betriebe bei der Aufarbeitung der Sodarückstände nach dem von Schaffner angegebenen Verfahren (Polyt. C. Bl. **1870**. 1017) angewendet.

Durch Kochen von Alkalihydraten oder Erdalkalihydraten mit S, durch Schmelzen dieser Körper, auch der Alkalikarbonate, mit S bei nicht zu hoher T. entstehen Thiosulfate neben Polysulfureten nach: $6ROH + 12S = 2R_2S_5 + R_2S_2O_3 + 3H_2O$.

Die Polysulfurete R_2S_3 bis R_2S_5 können unter Abscheidung von S(m-2) durch den O der Luft, durch Kaliumbichromat (Döpping und Kettler, B. 7. 1157) in Thiosulfate verwandelt werden, nach: $R_2S_5 + 3O = R_2S_2O_3 + S_3$ und $2R_2S_5 + 4K_2Cr_2O_7 + H_2O = 5R_2S_2O_3 + 4Cr_2O_3 + 2KOH$.

Bisulfide geben mit O geradeauf Thiosulfat: $R_2S_2 + 3O = R_2S_2O_3$. Monosulfide gehen beim Kochen mit Mangansuperoxyd nach Donath und Müllner (D. 267. 143) Thiosulfat: $2CaS + 8MnO_2 + H_2O = CaS_2O_3 + Ca(OH)_2 + 4Mn_2O_3$. Ferner kann durch SO_2 oder Sulfite die Umwandlung von Sulfiden in Thiosulfate erfolgen, wobei Abscheidung von S eintritt: $2R_2S + 3SO_2 = 2R_2S_2O_3 + S$.

Ueber die Darstellung des Natriumthiosulfates im grossen nach diesem Prozesse haben Powell und Atkins (B. 10. 2246) Mittheilungen gemacht.

Polysulfurete scheiden mit SO_2 selbstverständlich mehr S ab, und zwar 1 At. weniger als in 2 Mol. des Polysulfuretes enthalten ist.

Aus Natriumsulfid und Natriumsulfit bildet sich durch Einwirkung von J Thiosulfat (Spring, P. A. 74. 275) nach: $Na_2S + Na_2SO_3 + J_2 = Na_2S_2O_3 + 2NaJ$. Aus Salzen der hydroschwefligen Säure entsteht nach Schützenberger (C. r. 69. 196) Thiosulfat nach: $2HNaSO_2 = H_2O + Na_2S_2O_3$.

Eigenschaften: Von den Salzen der Thioschwefelsäure (Thiosulfate, Unterschwefligsäuresalze, Hyposulfite) sind die der Alkalien, das Calcium- und das Strontiumsalz llösl. Die nicht oder wlösl. Salze werden von den Lsgn. der thioschwefelsauren Alkalien meist gelöst. Beim Erhitzen geben die Alkalisalze Sulfat und Sulfid nach: $4Na_2S_2O_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S_5$, andere Salze geben ausserdem S und H_2S. Siedende Lsgn. geben Sulfat und H_2S und wenn ihr Metall durch H_2S fällbar ist, Sulfid. Die Lsg. des Calciumsalzes gibt Sulfid und S.

Dem leichten Zerfalle der Thioschwefelsäure entspricht die endothermische Bildungswärme, die nach Thomsen (Thermochemische Untersuchungen. 1882. II. 259) beträgt für $(SO^2, aq, S) = -9310$ cal., für $(SO^2, S, aq) = -1610$ cal. Für die Bildung aus den Elementen ergibt sich wegen der hohen Bildungswärme des H_2O eine exothermische Bildungswärme, und ist diese für $(S^2, O^3, H^2, aq) = +137830$ cal. Die bei der Oydation zu H_2SO_4 frei werdende Wärme beträgt 215346 cal.

Mit J bilden Thiosulfate Tetrathionate nach: $2Na_2S_2O_3 + 2J = Na_2S_4O_6 + 2NaJ$. Ebenso wirkt Fe_2Cl_6 bei 40 bis 45° (Popp, Z. [2] 6. 330).

Die Konstitution der Thioschwefelsäure wird mit grosser Wahrscheinlichkeit durch die von Odling vorgeschlagene Formel

$$SO_2 \begin{matrix} -SH \\ -OH \end{matrix}$$

ausgedrückt, nachdem Bunte (B. 7. 646) nachgewiesen hat, dass aus

Natriumthiosulfat und Bromäthyl äthylthiosulfosaures Natrium entsteht, nach: $Na_2S_2O_3 + C_2H_5 . Br = Na(C_2H_5)\,S_2O_3 + NaBr$ und dieses mit HCl versetzt H_2SO_4 und Mercaptan liefert nach:

$$SO_2 \begin{matrix} - SC_2H_5 \\ - ONa \end{matrix} + H_2O = SO_2 \begin{matrix} - OH \\ - ONa \end{matrix} + H.S.C_2H_5.$$

Durch Oxydation des äthylthiosulfosauren Natriums entstehen H_2SO_4 und Aethylsulfosäure. Hierdurch ist das Vorhandensein einer —SH-Gruppe in der Thioschwefelsäure bewiesen; die Konstitution des Restes — SO_3H dagegen ist nicht sicher gestellt. Die von Drechsel (J. pr. [2], 4. 20) betonte Möglichkeit der Existenz zweier isomerer Thioschwefelsäuren

$$SOS \begin{matrix} - OH \\ - OH \end{matrix} \text{ und } SO_2 \begin{matrix} - SH \\ - OH \end{matrix}$$

ist somit nicht zutreffend.

Erkennung. Die Lsgn. der Thiosulfate trüben sich auf Zusatz von verd. H_2SO_4 oder HCl sehr bald durch Ausscheidung von S und riechen dann nach SO_2. Silbernitrat gibt in neutralen Lsgn. einen weissen Niederschlag von $Ag_2S_2O_3$, der sich in überschüssigem lösl. Thiosulfat löst, sobald aber auf 1 Mol. des letzteren 2 Mol. $AgNO_3$ zugesetzt sind, entsteht ein bleibender Niederschlag, der bald gelb, braun, schwarz wird und dann aus Ag_2S besteht. Eine Lsg. von Zinnchlorür erzeugt in Thiosulfaten allmählich einen braunen Niederschlag. Fe_2Cl_6 erzeugt eine dunkelviolette Färbung, die in der Kälte langsam, beim Erwärmen schnell unter Abscheidung von S verschwindet.

Anwendung findet Thioschwefelsäure nur in der Form des Natriumsalzes (s. d.).

Hydroschweflige Säure.

Unterschweflige Säure.

H_2SO_2; Konstitutionsformel $SO \begin{matrix} - H \\ - OH \end{matrix}$; MG. 65,9;

100 Thle. enthalten 3,03 H, 48,53 S, 48,44 O.

Geschichtliches. H_2SO_2 wurde von Schützenberger 1869 (C. r. 69. 196) bei der Einwirkung von Zn auf wässerige Lsg. von SO_2 erhalten nach:

$$Zn + 2\,SO_2 + H_2O = Zn\,SO_3 + H_2SO_2 \text{ oder}$$
$$Zn + 3\,SO_3NaH = Na_2Zn(SO_3)_2 + NaHSO_2 + H_2O.$$

Da sich bei der Reaktion kein H entwickelt, so lässt sich die Bildung der Verbindung auch ausdrücken durch: $H_2SO_3 + Zn = Zn\,SO_3 + H_2$ und $H_2SO_3 + H_2 = H_2SO_2 + H_2O$.

Dass bei der Einwirkung gewisser Metalle auf eine Lsg. von SO_2 kein H entwickelt werde, trotzdem aber die Metalle gelöst werden, war schon Berthollet, Fourcroy und Vauquelin bekannt (vergl. Thioschwefelsäure), auch hatte Schönbein die kräftig reduzirenden

Eigenschaften der dabei entstehenden gelb gefärbten Flüss. beobachtet, über die Natur des gebildeten Körpers war aber nichts ermittelt.

Darstellung. Zur Darstellung von Na_2SO_2 lässt man eine konz. Lsg. von Natriumhydrosulfit unter Luftabschluss und bei niederer T. auf Zinkspäne einwirken, wobei Zn ohne Entwickelung von H gelöst wird und nach einiger Zeit sich das $ZnNa_2(SO_3)_2$ in grosser Menge ausscheidet. Durch Eingiessen in mit absoluten Alk. z. Thl. gefüllte Flaschen scheidet die vom $ZnNa_2(SO_3)_2$ abgegossene Lsg. den Rest dieses Salzes aus, und nach abermaligem Dekantiren von den Kryst. kommt es in niederer T. in einigen Stunden bei Luftabschluss zur Ausscheidung einer farblosen Masse von feinen verfilzten Nadeln des Na_2SO_2. Da das Salz sehr oxydabel ist, muss rasch abgepresst werden, durch Lösen in H_2O und Zusatz von Alk. das $ZnNa_2(SO_3)_2$, das noch vorhanden ist, entfernt, und neuerlich durch Abkühlen zum Krystallisiren gebracht werden. In H_2O ist das Salz leicht, in verd. Alk. wenig, in absol. Alk. nicht lösl.; auf das trockene Salz wirkt der O der Luft nicht ein, auf das feuchte dagegen rasch unter Bildung von $NaHSO_3$, wesshalb das abgepresste Salz schnell im Vakuum über H_2SO_4 zu trocknen ist. Durch Erwärmen erfolgt Zerfall in H_2O, S, SO_2, Na_2SO_3 und Na_2S. Zur Darstellung können ausser Zn auch Fe oder Mn (Schützenberger l. c.), Cu (Causse, Bl. **45.** 3) benutzt werden. Durch unterphosphorige Säure wird aus SO_2, bevor vollständige Reduktion eintritt, intermediär eine merkliche Menge von H_2SO_2 gebildet (Maquenne, Bl. [3] 3. 401).

Eigenschaften. Die Konstitution der hydroschwefligen Säure ist zu $SO{-H \atop -OH}$ anzunehmen, da das Natriumsalz nur 1 At. Na enthält.

Bernthsen (B. **14.** 438) hält die um 1 At. H ärmere Formel $NaSO_2$, oder, mit Rücksicht auf die zweiwerthige Natur des S und O, die verdoppelte Formel $Na_2S_2O_4$ für richtiger und drückt die Bildung aus durch: $Zn + 4NaHSO_3 = ZnSO_3 + Na_2S_2O_3 + Na_2S_2O_4 + 2H_2O$.

Da Natriumthiosulfat nur durch Zersetzung an der Luft vorübergehend entsteht, so hält Schützenberger (C. r. **92.** 875 und **93.** 151) seine Bildungsgleichung und Formel aufrecht; Bernthsen ebenso seine Ansicht (A. **208.** 142 und **211.** 285).

Die Bildungswärme hat Berthelot zu: $+10{,}5$ Cal. $-\alpha$ bis 5,5 Cal. $-\alpha$ berechnet, wobei $\alpha = 0$ bis 3 Cal. ist (C. r. **83.** 416).

Mit organ. Radikalen substituirte hydroschweflige Säuren, in denen an Stelle des an S direkt gebundenen H C_2H_5, C_6H_5 stehen, sind bekannt.

Das Natriumsalz findet in der Kattundruckerei zur Darstellung einer Indigweiss-Küpe Anwendung.

Schwefelsesquioxyd.

S_2O_3; MG. 111,84; 100 Thle. enthalten 57,19 S und 42,81 O.

Geschichtliches. Die Thatsache, dass S in rauchender H_2SO_4 (Buchholz: Gehl. J. 3. 7), und in SO_3 (Vogel, Schw. **4.** 121) mit

intensiv blauer Farbe sich auflöst, ist schon lange bekannt. Auch wurde schon von Vogel (l. c.) beobachtet, dass durch Auflösen von wenig S in SO_3 eine grüne, durch Auflösen von mehr S eine braungefärbte Flüss. entsteht. Wach (Schw. 50. 1), Berzelius (Lehrb. 5. Aufl. **1**. 485), Stein (J. pr. [2], 6. 172) nahmen wie Vogel an, dass die blaue Farbe der Substanz von gelöstem oder im Zustande sehr feiner Vertheilung vorhandenem S herrühre. R. Weber (P. A. **156**. 531) zeigte, dass die blaue Farbe einem neuen Oxyde des S zukomme.

Darstellung. Gut getrocknete Schwefelblumen werden am besten in einem Reagenzglase in auf 12 bis 15° abgekühltes ganz reines SO_3 eingetragen, wobei Tröpfchen einer bläulich-grün gefärbten Flüss. entstehen, die an den Wänden des Glasröhrchens zu Krusten von malachitähnlicher Struktur erstarren; das unverändert gebliebene SO_3 wird durch Abgiessen entfernt, der Rest von SO_3 bei 37 bis 38° zum Verdampfen gebracht, und hiedurch die neue Verbindung isolirt. Die Krusten zerfallen beim Schmelzen, allmählich auch schon bei gewöhn- T. in S und SO_2; an feuchter Luft zerfliesslich, geben sie eine klare braune Flüss., die unter Abscheidung von S sich trübt.

In einem Gemische von SO_3 und H_2SO_4 ist S_2O_3 mit blauer Farbe lösl., und sind solche Lsgn. im geschlossenen Glasrohre bei niedrigen T. längere Zeit haltbar; allmählich werden sie grün, dann braun, indess sich SO_2 bildet und S abgeschieden wird. H_2SO_4 oder S bringen sofort Braunfärbung hervor.

Ueber die Konstitution der Verbindung ist nichts bekannt.

Schwefeldioxyd.

Schwefligsäureanhydrid.

SO_2; Konstitutionsformel: $\overset{II}{S}{<}\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}{>}$ oder $\overset{IV}{S}\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix}$; MG. 63,9;

100 Thle. enthalten 50,05 S, 49,95 O.

Geschichtliches. SO_2 war seinen Wirkungen nach schon den Alten bekannt, da es bei der Verbrennung des S entsteht; Priestley fing es 1775 als Gas über Hg auf; Lavoisier erkannte es als eine Säure, die weniger O enthält als H_2SO_4.

Vorkommen. Von thätigen Vulkanen werden oft sehr bedeutende Mengen SO_2 ausgestossen und gelegentlich geht dasselbe in benachbarte Quellen über (Ricciardi, G. **18**. 38; B. **1887**. 464).

Bildung und Darstellung. Die Bildung des SO_2 ist zurückzuführen auf die Oxydation von S oder Metallsulfiden, die Desoxydation der H_2SO_4 und die Zersetzung von Thioschwefelsäure und von Thionsäuren. Erfolgt die Oxydation von S durch Verbrennen desselben in der Luft oder O, so entsteht aus 91,1 bis 95,5% des S SO_2, 2,48 bis 2,80% geben SO_3. Sind sogen. Kontaktsubstanzen, poröse Körper wie Fe_2O_3 oder andere Metalloxyde zugegen, so steigt die Menge des

zu SO_3 verbrennenden S auf 9,5 bis 13,1 % (Pierson, Chem. Ind. 6. 72). Desshalb entsteht auch bei der Darstellung von SO_2 im Fabrikbetriebe aus Eisenkies (FeS_2) stets mehr oder weniger SO_3. (Wöhler, 1852; auch von Scheurer-Kestner, C. r. **80**. 1230 und Lunge und Salathé, B. **10**. 1824 direkt nachgewiesen.) Nach Schützenberger (Bl. N. S. **32**. 610) soll überdies auch S_2O_7 sich bilden. Statt O oder Luft können auch Oxyde, wie CuO, MnO_2 die Oxydation bewirken; es bilden sich dabei: $2CuO + 2S = Cu_2S + SO_2$ oder $MnO_2 + 2S = MnS + SO_2$ oder $2MnO_2 + S = 2MnO + SO_2$.

SO_2 entsteht ferner beim Verbrennen von H_2S und CS_2, beim Durchleiten elektrischer Funken durch ein Gemisch von Schwefeldampf und CO_2, Stickoxydul oder Stickoxyd (Chevrier (C. r. **69**. 136).

Zur Desoxydation der H_2SO_4 können freie H_2SO_4 und Sulfate benutzt werden. Freie H_2SO_4 wird am bequemsten durch Cu oder Hg in der Wärme zersetzt nach: $Cu + 2SO_4H_2 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$; doch bringen auch Fe, Zn oder Kohle dieselbe Wirkung hervor, dabei entstehen aus: $2H_2SO_4 + S = 3SO_2 + 2H_2O$ oder $2H_2SO_4 + C = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$.

Die Reduktion mit S ist von Dumas (Traité de Chimie, **1**. 149) empfohlen worden und nach Anthon (D. **150**. 379) zur Bereitung von SO_2 in regelmässigem Strome sehr geeignet. Bei der Darstellung mit Kohle soll keine stärkere Säure als vom SG. 1,825 verwendet werden, da solche theilweise bis zu S reduzirt wird; schwächere Säure liefert etwas H_2S (Scott, Pol. C. Bl. **25**. 984). Nach Stolba (J. pr. **99**. 54) ist die Darstellung aus entwässertem Eisenvitriol und S nach: $FeSO_4 + 2S = FeS + 2SO_2$ sehr bequem: für die Darstellung im Grossen eignet sich auch die Zersetzung von entwässertem Zinkvitriol durch Zinksulfid (Parnell, B. **11**. 1269). Zur Darstellung von SO_2 bei gewöhnlicher T. in einem Kipp'schen oder ähnlichen Apparate empfiehlt Neumann (B. **20**. 1584) ein Gemenge von Calciumsulfit (3 Thle.) mit Gips (1 Thl.) in Würfeln zu formen, und dieselben nach dem Erhärten und Trocknen an der Luft mit roher, konz. H_2SO_4 zu zersetzen.

Eigenschaften. SO_2 ist ein farbloses Gas von dem erstickenden Geruche des verbrennenden S. SG. nach Gay-Lussac 2,255 (Luft = 1), nach Berzelius 2,247, nach Thomsen 2,222, nach Buff 2,228; 1 l SO_2 wiegt bei 0° und 760 mm Druck 2,862 g.

Da 1 Vol. Schwefeldampf und 2 Vol. O sich zu 2 Vol. SO_2 kondensiren, ergibt sich das theoretische SG. = 2,21328, und die Ursache der Differenzen zwischen Beobachtung und Theorie liegt bei SO_2 daran, dass dieses, wie alle leicht coercibeln Gase in der Nähe seines Sied. nicht völlig dem Mariotte'schen Gesetze folgt. Amagat (N. Arch. ph. nat. **40**. 320; **41**. 365; C. r. **73**. 183; **68**. 1170) bestimmte das Verhältniss der Produkte aus Druck und Volumen $\frac{PV}{P_1V_1}$ für verschiedene T. und fand bei

15°	1,0185	150°	1,0032
50°	1,0110	200°	1,0021
100°	1,0054	350°	1,0016.

Die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz werden also bei höherer T. geringer.

Für das SG. des gesättigten Dampfes von SO_2, bezogen auf H_2O von 0° und für T. von + 7,3° bis 154,9° geben Cailletet und Matthias (C. r. **104**. 1563) folgende Tabelle:

für	SG.	für	SG.
+ 7,3°	= 0,00624	+ 100,6°	= 0,0786
16,5	0,00858	123,0	0,1340
24,7	0,0112	130,0	0,1607
37,5	0,0169	135,0	0,1888
45,4	0,0218	144,0	0,2195
58,2	0,0310	152,5	0,3426
78,7	0,0464	154,9	0,4017
91,0	0,0626		

Kritischer Punkt (Cailletet und Matthias l. c.) + 156°.

Ausdehnungskoeffizient für 1° nach Amagat (C. r. **73**. 183):

zwischen 0° und 10°	= 0,004233	bei 150	0,003718
„ 10 „ 20	0,004005	„ 200	0,003695
bei 50	0,003846	„ 250	0,003685
„ 100	0,003757		

Regnault hatte zwischen 0° und 100° 0,003845; Magnus 0,003856 gefunden.

Die spez. Wärme auf Luft bezogen ist 0,3414, auf H_2O bezogen 0,1544 (Regnault, J. **1863**. 84).

Das Verhältniss der spez. Wärme bei konstantem Druck zu derjenigen bei konstantem Vol. beträgt 1,2561 (Müller, P. A. [2] **18**. 94).

Die Bildungswärme ist von Thomsen (Thermochem. Untersuchungen. Bd. **2**. 247) für

$$(S, O^2) \text{ gasförmige Säure} \begin{cases} = 71720 \text{ cal. (monoklin. S)} \\ = 71080 \text{ cal. (rhomb. S)} \end{cases}$$

dieselbe nach Berthelot zu 34,05 Cal. gefunden worden.

SO_2 löst sich in H_2O und Alk. reichlich (s. unten), konz. H_2SO_4 absorbirt 0,009 ihres Gewichts oder das 58fache ihres Vol., verd. um so mehr, je mehr H_2O sie enthält (Kolb, D. **209**. 270). 1 ccm Holzkohle (1,57 g) absorbirt nach Favre (A. ch. [5] **1**. 209; Kayser, P. A. [2] **12**. 526) 165 cm SO_2. Für 1 g des letzteren werden dabei 168, für 1 Mol. 10734 cal. entwickelt. Kampher absorbirt 308, Eisessig 318, Sulfurylchlorid 187 Vol. SO_2.

SO_2 wird durch geringe Kältegrade (—10°) zu einer farblosen Flüss. kondensirt; der Sied. liegt nach Pierre (C. r. **76**. 214) bei —8°, wobei der mögliche Fehler von 0,2° abgerechnet ist; Faraday hatte, —10°, Regnault (J. **1863**. 70) —10,08, Bunsen —10,5° gefunden. Die Spannkraft ist nach Bunsen bei 0° etwa 2, bei 10° über 3, bei 20° etwa 6 Atm.; nach Regnault (C. r. **50**. 1063)

bei	mm Hg	bei	mm Hg
—25°	373,79	+ 30°	3431,80
20	479,46	40	4670,23
10	762,49	50	6220,01
0	1165,06	60	8123,80
+ 10	1719,55	65	9221,40
20	2462,05		

Absoluter Sied. 157 bis 161° (Ladenburg, B. **1878**. 821), 155,4° (Sajotschewsky, P. A. [2] **1879**. Beibl. 741). Dampfspannung bei kritischer T. 78,9 Atm.

Bei gewöhnlicher T. vergast flüss. SO_2 sehr schnell; der nicht vergaste Theil bleibt eine Zeit lang flüss., die T. sinkt unter vermindertem Drucke auf -68^0; der Erstarrungspunkt ist $-76,1^0$ (Faraday, C. r. **53.** 846).

Die scheinbaren Ausdehnungskoeffizienten und Vol. bei verschiedenen T. sind nach Drion (A. ch. [3] **56.** 5):

T.	Volum	Ausdehnungskoeffizient für 1°
0°	1,00000	0,001734
10	1,01806	0,001878
50	1,10607	0,002585
80	1,19664	0,003608
100	1,27958	0,608459
120	1,39797	0,007565
130	1,48365	0,009571

SG. des festen SO_2 ist höher als das des flüss.

SG. des flüss. SO_2 bei $0^0 = 1,4338$, bei $21,7^0 = 1,3757$, bei $62^0 = 1,2523$, bei $102,4^0 = 1,1041$. Latente Wärme bei $0^0 = 91,2$, bei $10^0 = 88,7$, bei $20^0 = 84,7$, bei $30^0 = 80,5$, bei $40^0 = 75,5$, bei $50^0 = 70,9$, bei $60^0 = 69,0$ cal. (Cailletet und Matthias, C. r. **104.** 1563). Der Zusammendrückungskoeffizient ist bei 606 Atm. und $-14^0 = 0,0003014$ (Cailletet, C. r. **75.** 77). Die Verflüssigungswärme ist $= 5644$ cal. (Favre, A. ch. [5] **1.** 209). Brechungsexponent nach Bleekrode (R. **4.** 77) $n = 1,350$ für 15^0 und die Na-Linie D und 1,357 für 13^0 und Sonnenlicht; nach Dechant (M. **5.** 615) 1,340.

Flüss. SO_2 löst P, S, J, Br auch einige Harze in geringer Menge; mit Ae., Chloroform, CS_2 mischt es sich, nicht mit konz. H_2SO_4 (Sestini, [2] **10.** 226), mit flüss. SO_3 in jedem Verhältnisse.

Trockenes SO_2 nimmt keinen O auf; leitet man es aber mit Luft über erh. Platinschwamm oder andere Kontaktsubstanzen (vergl. SO_3), so entsteht SO_3. Mit O_3 bildet es SO_3 und O_2, mit Cl vereinigt es sich im Sonnenlichte zu Sulfurylchlorid SO_2Cl_2; dieselbe Verbindung entsteht auch beim Zusammentreffen von SO_2 und Cl in Eisessig oder bei Einwirkung von SO_2 auf mit Cl gesättigte Holzkohle. Mit einer Anzahl von Superoxyden tritt SO_2 direkt zu Sulfaten zusammen: $PbO_2 + SO_2 = PbSO_4$.

Durch den elektrischen Funken tritt allmählich Zersetzung nach $3 SO_2 = 2 SO_3 + S$ ein, wenn SO_2 in einer Röhre ohne Hg eingeschlossen und Elektroden von Platindraht benutzt werden; wie schon Deville beobachtet hatte, tritt nach einiger Zeit ein Stillstand ein, dafür bildet sich Schwefelplatin und eine Verbindung von S mit SO_3, aber kein freier O (Berthelot, C. r. **96.** 298). Durch CO wird SO_2 reduzirt nach: $2 CO + SO_2 = 2 CO_2 + S$, C bildet Kohlenoxyd, Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff nach: $4 SO_2 + 9 C = 6 CO + 2 COS + CS_2$ (Berthelot, l. c.).

SO_2 ist Nichtleiter des elektrischen Stromes (Magnus, P. A. **104.** 533); das Lichtbrechungsvermögen ist nach Faraday, Delarive ungefähr gleich dem des H_2O. Reagirt wie alle Anhydride nicht sauer, wohl aber sobald es H_2O aufnimmt, sich darin zu H_2SO_3 löst (Wilson, Soc. **1.** 332).

SO_2 und seine Lsg. in H_2O die H_2O_3 sind giftig; 0,04% des Gases rufen bei Thieren nach einigen Stunden Dyspnoe und Trübung der Horn-

haut hervor; die Wirkung beruht auf der Absorption des SO_2 durch das Blut und seine Oxydation zu H_2SO_4. Nur die freie H_2SO_3, nicht aber deren Salze sind giftig (M. Ogata, Arch. f. Hyg. 2. 223).

Pfeiffer (Hyg. Tagesfragen. III. 1) wies nach, dass bei höher organisirten Thieren durch SO_2 als Gas oder in wässeriger Lsg. in allerkürzester Zeit der Tod eintritt; in weniger konz. Form wird SO_2 von Warmblütern besser vertragen, als von Kaltblütern, bei 0,1 g pro dosi tritt geringe Reaktion ein; beim Menschen rufen 0,08 g, auf 24 Stunden vertheilt, Störungen im Verdauungsapparat hervor; die Salze der H_2SO_3 sind selbst in grossen Mengen keine Gifte, wenngleich sie Reizungen, allmählich Anämie und Schwächezustände bewirken.

Auf thierische Fasern, wie Wolle, Seide, auch Federn, Schwämme wirkt SO_2 bleichend. Auch gewisse Pflanzenfarbstoffe werden dadurch verändert; jedoch ist die Wirkung nicht stets die gleiche. Während die rothen Farbstoffe der Rothen Rübe (Beta vulgaris) und des Gartenfuchsschwanzes (Amaranthus caudatus) dauernd gebleicht werden, werden rothe Rosen nur vorübergehend entfärbt. Es bildet sich, wie es scheint, eine ungefärbte Verbindung mit SO_2, da Erwärmen oder Eintauchen in verd. H_2SO_4 den gebleichten Rosen ihre ursprüngliche Farbe widergibt. Auf gelbe Farbstoffe, auch Chlorophyll ist SO_2 ohne Wirkung; Cellulose (Stroh, Holz) wird gebleicht. Die schädliche Wirkung des im sogen. Hüttenrauch enthaltenen SO_2 ist in erster Linie der aus SO_2 entstehenden H_2SO_4, nicht dem SO_2 selbst zuzuschreiben. (Ueber Erkennung und Anwendung von SO_2 siehe bei H_2SO_3.)

Schweflige Säure.

H_2SO_3; Konstitutionsformel $\overset{IV}{SO}\begin{smallmatrix}-OH\\-OH\end{smallmatrix}$ oder $HO-\overset{II}{S}-O-OH$; MG. 81,86;

100 Thle. enthalten 39,07 S, 58,49 O, 2,44 H.

Die Lsg. des SO_2 kann auch als eine Lsg. von H_2SO_3 angesehen werden; in anderer Form ist das Hydrat nicht bekannt, bei dem Versuche die Lsg. zu konzentriren, entweicht SO_2. Dagegen sind Salze bekannt, die der zweibasischen Natur der Säure entsprechend die Zusammensetzung R_2SO_3, neutrale Sulfite, oder $RHSO_3$, saure oder Hydrosulfite, besitzen.

Beim Einleiten von SO_2 in H_2O wird das Gas reichlich absorbirt; nach Bunsen und Schönfeld (A. 95. 2) absorbirt 1 Vol. H_2O unter 760 mm Druck bei t (zwischen 0 und 20°) $79,789 - 2,6077\,t + 0,029349\,t^2$ Vol. SO_2; 1 Vol. der gesättigten Lsg. enthält bei t° $68,861 - 1,87025\,t + 0,01225\,t^2$ Vol. SO_2.

Der Absorptionskoeffizient beträgt für T. zwischen 20 und 40° $75,182 - 2,1716\,t + 0,01903\,t^2$ und der Gehalt der wässerigen Lsg. an Gas $60,952 - 1,38898\,t + 0,00726\,t^2$.

Nach Carius (A. 94. 148) beträgt der Absorptionskoeffizient für Alk. unter 760 mm Druck bei t° $328,62 - 16,95\,t + 0,3119\,t^2$ und das SG. der Lsg. $1,11937 - 0,014091\,t + 0,000257\,t^2$. Hieraus ergibt sich folgende Tabelle: 1 Vol. gesättigter Lsg. enthält an Gas bei

T.	H_2O	Alk.	T.	H_2O	Alk.
0°	68,861 Vol.	216,40 Vol.	21°	34,986 Vol.	93,42 Vol.
1	67,003	207,70	22	33,910	90,69
2	65,169	199,29	23	32,847	88,24
3	63,360	191,16	24	31,800	86,08
4	61,576	183,32	25	30,766	84,20
5	59,816	175,36	26	29,748	
6	58,080	168,48	27	28,744	
7	56,369	161,49	28	27,754	
8	54,683	154,78	29	26,788	
9	53,021	148,36	30	25,819	
10	51,383	142,22	31	24,873	
11	49,770	136,36	32	23,942	
12	48,182	130,79	33	23,025	
13	46,618	125,50	34	22,122	
14	45,079	120,50	35	21,234	
15	43,564	115,78	36	20,361	
16	42,073	111,34	37	19,502	
17	40,608	107,19	38	18,658	
18	39,165	103,32	39	17,827	
19	37,749	99,74	40	17,013	
20	36,206	96,44			

Nach Sims (Soc. **14.** 1) beträgt das Gewicht und Volumen des von 1 g H_2O bei 760 mm absorbirten SO_2 für die T.

	G.	V.		G.	V.
8°	0,168	58,7	32°	0,073	25,7
12	0,142	49,6	36	0,065	22,8
16	0,121	42,2	40	0,058	20,4
20	0,104	36,4	44	0,053	18,4
24	0,092	32,3	48	0,047	16,4
28	0,083	28,9	50	0,045	15,6

Das SG. der gesättigten Lsg. von SO_2 in H_2O wurde von Bunsen und Schönfeld (l. c.) gefunden bei

0° = 1,06091, 10° = 1,05472, 20° = 1,02386, 40° = 0,95548.

Anthon (Ch. C. **1860.** 744) gibt bei 15° für SG. und Prozentgehalt an SO_2 folgende Tabelle

D	%	D	%
1,046	9,54	1,020	4,77
1,036	8,59	1,016	3,82
1,031	7,63	1,013	2,86
1,027	6,68	1,009	1,90
1,023	5,72	1,005	0,95

Scott (Pol. C.-Bl. **1873.** 826) gibt bei 15° das SG. für 0,5 bis 10,0% SO_2 Gehalt an zu

%	SG.	%	SG.	%	SG.
0,5	1,0028	4,0	1,0221	7,5	1,0401
1,0	1,0056	4,5	1,0248	8,0	1,0426
1,5	1,0085	5,0	1,0275	8,5	1,0450
2,0	1,0113	5,5	1,0302	9,0	1,0474
2,5	1,0141	6,0	1,0328	9,5	1,0497
3,0	1,0168	6,5	1,0353	10,0	1,0520
3,5	1,0194	7,0	1,0377		

Die Absorptionswärme für H_2O ist nach Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. 2. 249) für $(SO^2, aq) = 7699$ cal. für gasförm. Säure; $= 1500$ für kondens. Säure; die Wärmetönung bei der Bildung von SO_2 in wässeriger Lsg. $(S, O^2, aq) = 78780$ cal.

Hydrate. Mit H_2O verbindet sich H_2SO_3 in niedriger T. zu kryst. Massen, die als Hydrate der H_2SO_3 angesehen werden können; ihre Zusammensetzung wurde gefunden zu

$H_2SO_3 + 8H_2O$ (Pierre, A. **68**. 228)
$H_2SO_3 + 10H_2O$ (Döpping, Petersb. Ac. Bull. 7. 100)
$H_2SO_3 + 14H_2O$ (Schönfeld, A. **95**. 22)

sie schmelzen bei 4^0, geben dabei SO_2 ab und haben Dichten grösser als H_2O.

H_2SO_3 oxydirt sich leicht, sie reduzirt selenige und tellurige Säure zu Se und Te, salpetrige Säure, Stickstofftetroxyd, Salpetersäure zu Stickoxyd, Chloride der Edelmetalle bei H_2SO_3 im Ueberschuss zu Metall. Ebenso werden die Sauerstoffsäuren der Halogene durch SO_2 reduzirt. Aus HClO und SO_2 entsteht H_2SO_4 und HCl. Aus HJO_3 scheidet SO_2 zuerst J aus, welches dann in HJ verwandelt wird. Viele Oxyde der Metalle, besonders die sauren Oxyde werden durch H_2SO_3 reduzirt.

Die wässerige Lsg. der H_2SO_3 oxydirt sich an der Luft allmählich zu H_2SO_4, desshalb zeigen vor längerer Zeit bereitete Lsgn. stets die Reaktionen der H_2SO_4. Dabei scheint das Licht eine gewisse Rolle zu spielen, indem nach Löw (Sill. J. 49 [2] 368) durch Sonnenlicht eine Umsetzung nach: $3H_2SO_3 = 2H_2SO_4 + H_2O + S$ eintreten kann.

Die Halogene geben mit H_2SO_3 sogleich H_2SO_4 und Halogenwasserstoff. Auf 1 Mol. Cl werden hierbei 73907 cal. entwickelt (Thomsen, P. A. **151**. 194). Durch J wird eine vollständige Zersetzung nur in sehr verd. Lsgn. erzielt, da HJ mit konz. H_2SO_4 J und SO_2 bildet.

Durch energischere Reduktionsmittel kann H_2SO_3 selbst reduzirt werden; phosphorige Säure scheidet S ab und bildet H_3PO_4; mit P entsteht im zugeschmolzenen Rohr bei 200^0 H_2S, mit nascirendem H entsteht H_2O und H_2S. Durch Zn, Fe, Sn, Cu wird sie zu hydroschwefliger Säure H_2SO_2 reduzirt. Im geschlossenen Rohr gibt H_2SO_3 bei 170 bis 180^0 H_2SO_4, S und H_2O. Die Zersetzung erfolgt um so langsamer, je konz. die Lsg. ist (Geitner, A. **129**. 350).

Die wässerige Lsg. des SO_2 zeigt die Eigenschaften einer Säure, röthet Lakmus, treibt CO_2 aus ihren Verbindungen aus, verbindet sich mit Metallhydroxyden zu zwei Reihen von Salzen $RHSO_3$ und R_2SO_3, aus denen sie selbst durch stärkere Säuren leicht verdrängt wird.

Die Konstitution der hypothetischen H_2SO_3 ist in neuerer Zeit mit grosser Wahrscheinlichkeit durch Michaelis und Wagner (B. 7. 1073) sichergestellt worden. Der Theorie nach sind zwei isomere H_2SO_3 möglich, nämlich: $H.SO_2.OH$ und $HO.SO.OH$. Von einer Säure der ersten Art kann nur ein Derivat existiren, in welchem beide H-At. durch dasselbe Radikal ersetzt sind. Es gibt aber zwei Aethylverbindungen $SO_3(C_2H_5)_2$, den Schwefligsäure-Aethyläther Sied. 161^0 und Aethylsulfonsäure-Aethyläther Sied. 207^0. Da letzterer unzweifelhaft nach seiner Bildung $C_2H_5.SO_2.OC_2H_5$ ist, so muss der Schwefligsäure-Aethyl-

äther $SO\begin{smallmatrix}-OC_2H_5\\-OC_2H_5\end{smallmatrix}$, der Aether der symmetrischen H_2SO_3 sein; eine Bestätigung hiefür gibt auch die Bildung dieses Ae. aus Thionylchorür und Alk.

$$SO\begin{smallmatrix}-Cl\\-Cl\end{smallmatrix} + 2\,C_2H_5.OH = 2\,HCl + SO\begin{smallmatrix}-OC_2H_5\\-OC_2H_5\end{smallmatrix}.$$

Die Salze der H_2SO_3 (Sulfite) entstehen durch Einwirkung von SO_2 oder H_2SO_3 auf Oxyde, Hydroxyde, Karbonate von Metallen; durch Fällung von Lsgn. von Metallsalzen mit lösl. Sulfiten; durch Zersetzung von Trithion- und Tetrathionsäure mit Alkalien; durch Erhitzen von S mit den Karbonaten von Ca, Sr, Ba mit H_2O im geschlossenen Rohre auf 120° bis 130°.

Die neutralen Salze sind geruchlos, reagiren alkalisch. Die Salze der Alkalien sind lösl., alle andern unlösl. oder wlösl.; die sauren Salze (Hydrosulfite), die stark nach SO_2 riechen, sind sämmtlich in H_2O lösl. Alle Sulfite gehen an der Luft oder bei Einwirkung oxydirender Substanzen in Sulfate über. Durch Erhitzen mit Kohle, im Wasserstoffstrome, auch mit anderen Metallen werden sie zumeist zu Sulfiden reduzirt. Durch Aufnahme von S beim Erwärmen geben die Lsgn. von Sulfiten Thiosulfate, auch Trithionate; dasselbe geschieht durch Erwärmen mit Sulfiden.

Erkennung. SO_2, resp. Sulfite, die mit Säuren SO_2 entwickeln, werden erkannt an dem charakteristischen Geruche des SO_2, an der Blaufärbung von mit Stärke und Kaliumjodat bestrichenen Papierstreifen (Persoz, A. 64. 408), an der Entfärbung von blauer Jodstärke (Schönbein, P. A. 70. 88), an der Ueberführung der SO_2 in H_2S durch nascirenden H, an der Rotfärbung einer verd. mit NH_3 versetzten Lsg. von Nitroprussidnatrium, an der Blutrotfärbung, später Entfärbung einer Lsg. von Fe_2Cl_6, an der Zersetzung von H_2S unter Ausscheidung von S. Mit lösl. Barium- und Calciumsalzen gibt H_2SO_3 schwerlösl. Verbindungen, die, wenn rein, durch HCl unter Entwickelung von SO_2 vollkommen gelöst werden; bei einem Gehalt von H_2SO_4 (vergl. oben) bleibt unlösl. $BaSO_4$, resp. $CaSO_4$ zurück. $AgNO_3$ gibt einen weissen Niederschlag, der sich in überschüssiger Alkalisulfitlsg. und in NH_3 löst. Aus den Lsgn. fällt beim Kochen weisses Ag (Unterschied von Thioschwefelsäure und den Polythionsäuren.

Anwendung. SO_2 dient zur Darstellung von H_2SO_4, als Antichlor, zur Darstellung von unterschwefligsaurem Natron, zum Aufschliessen von Alaunschiefer, Extrahiren von Kupfererzen, Reinigen von Eisenerzen, zum Konserviren, Desinfiziren, Bleichen, als Feuerlöschmittel, gegen Hautkrankheiten etc.

Pyroschweflige Säure.

$$H_2S_2O_5;\ \text{Konstitutionsformel:}\ \begin{matrix}SO-OH\\ >O\\ SO-OH.\end{matrix}$$

Diese Säure ist nur in der Form ihrer Salze mit K (Muspratt, A. 50. 259) Na und NH_4 bekannt. Das Kaliumsalz scheidet sich in

schwer lösl. Krystallen ab, wenn man SO_2 in heisse Lsg. von K_2CO_3 leitet. Die Darstellung der Salze mit Ca, Sr, Ba durch Umsetzung der Alkalipyrosulfite mit $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$ gelingt nicht. Diese Eigenthümlichkeit zeigt auch die Dichromsäure, die als $\begin{matrix} CrO_2{-}OH \\ \quad{>}O \\ CrO_2{-}OH \end{matrix}$ betrachtet wird. (Meystowicz, O. 1. 73.)

Schwefeltrioxyd.

Schwefelsäureanhydrid.

SO_3; Konstitutionsformel: $\overset{II}{S}{<}^{O}_{O}{>}O$ oder $\overset{VI}{S}{\equiv}O_3$ ($S{=}O$, $S{=}O$, $S{=}O$); MG. 79,86;

100 Thle. enthalten 40,05 S, 59,95 O.

Geschichtliches. Nach Kopp (Gesch. Bd. 3. 311) scheint schon Basilius Valentinus (Ende des 15. Jahrh.) SO_3 in Händen gehabt zu haben („Philosophisches Salz"); sicher war dies bei Lemery 1675 der Fall, der SO_3 aus Eisenvitriol durch Dest. erhalten hat. Die Darstellung aus Vitriolöl beschrieb zuerst Bernhardt 1755 (Chymische Versuche und Erfahrungen 1775); für das Anhydrid der H_2SO_4 erklärten den Körper Scheele und Guyton de Morveau 1786.

Bildung und Darstellung. SO_3 entsteht bei Zerlegung von SO_2 unter dem Einflusse des Lichtes, durch den elektrischen Funken (H. Buff und A. W. Hofmann, A. **113**. 129). Gleiche Wirkung übt T. = 1200° aus (Deville, Bl. [2] 3. 366); nach Hautefeuille (Bl. [2] 7. 206) genügt im zugeschmolzenen Rohre T. = 440°. Die Umsetzung erfolgt nach: $3SO_2 = 2SO_3 + S$ unter Abscheidung von S. SO_3 bildet sich ferner durch Vereinigung von SO_2 und O unter der Einwirkung des elektrischen Funkens (H. Buff und A. W. Hofmann l. c.); jedoch ist die Umwandlung nur eine partielle, wenn das gebildete SO_3 nicht durch Vitriolöl absorbirt wird (Deville l. c.). Nach Berthelot (C. r. **86**. 20) soll hiebei nicht SO_3, sondern S_2O_7 (vergl. dieses) entstehen. SO_3 entsteht auch durch Einwirkung von O_3 auf SO_2, beim Verbrennen von S oder Schwefelmetallen (Schwefelkies, Scheurer-Kestner, C. r. **99**. 917; D. **257**. 28; Lunge, B. **1877**. 1824; Ch. Z. **1883**. 29); die Menge des bei letzterem Prozess gebildeten SO_3 ist aber sehr gering im Vergleiche zu der des gebildeten SO_2. Kommt jedoch ein Gemenge von SO_2 und O oder Luft mit sogen. Kontaktsubstanzen zusammen, so erfolgt die Bildung von SO_3 in reichlicher Menge. Als Kontaktsubstanzen können wirken Fe_2O_3 (Kiesabbrände) (Scheurer-Kestner, C. r. **80**. 1230; Lunge und Salathé, B. **10**. 1824); Cr_2O_3, Mn_2O_3 sowie andere Metalloxyde (Mahla, A. **81**. 255), die in gelindem Glühen die Bildung von SO_3 einleiten. Pt in Form von Blech oder Schwamm wirkt bei gewöhnlicher T. nicht, wohl aber weit unter Glühhitze (Phillips, Magnus, P. A. **24**. 610; Piria, J. **1855**. 308); Cu-Schwamm wirkt erst nach oberflächlicher Oxydation (Mahla l. c.). Wie Pt verhalten sich Ir, Pd, wenn sie auf Bimsstein oder Asbest niedergeschlagen und dadurch thun-

lichst fein vertheilt sind (C. Winkler, D., **218**. 128 und D.R.P. 4566, 21/9, 1878). Die besten Resultate erhielt Winkler durch Asbest mit 8,5% Pt-Gehalt und Verwendung von reinem SO_2 und reinem O. Unter solchen Bedingungen wurden ca. 73% des SO_2 in SO_3 übergeführt, während bei Anwendung von Luft statt reinem O nur 47,4%, selbst nur 11,5% SO_2 oxydirt wurden. Am besten erhält man das erforderliche Gemenge von SO_2 und O durch Zersetzung von englischer H_2SO_4 in einem mit glühenden Porzellan- oder Quarzstücken gefüllten Rohre, in dem aus $H_2SO_4 = H_2O + SO_2 + O$ werden. Durch Abkühlung des Gasgemenges und durch Trocknen mit konz. H_2SO_4 erhält man SO_2 und O wasserfrei und wandelt dieselben durch den erh. Pt-Asbest in SO_3 um. Nach demselben Prinzipe ist das Hänisch und Schröder patentirte (Engl. Pat. 9188) Verfahren, das auch noch höheren Druck in Anwendung bringt, eingerichtet.

Zur Darstellung von SO_3 benutzt man gewöhnlich Vitriolöl (Dischwefelsäure, rauchende Schwefelsäure). Diese Verbindung zerfällt in höherer T. nach: $H_2S_2O_7 = SO_3 + H_2SO_4$ und da die Sied. der beiden Spaltungsprodukte weit auseinander liegen, so gelingt es, dieselben durch Dest. zu trennen. Die Dest. aus gut getrockneten Retorten liefert in den zuerst übergehenden Theilen des Destillates durch Abkühlung fest werdendes SO_3, indess bei länger fortgesetzter Dest. ein Gemenge von SO_3 und H_2SO_4 übergeht. Nach Berzelius sollen die Retorten hauptsächlich von der Seite erh. werden, da dann SO_3 bei weitem leichter übergeht; nach Osann (D. **151**. 158) befördert das Einlegen eines spiralförmig gewundenen Platindrahtes die Dest. und erhöht die Ausbeute. Aus englischer H_2SO_4 lässt sich SO_3 nur durch Anwendung von P_2O_5 als H_2O entziehendem Mittel gewinnen, und muss ein Ueberschuss von P_2O_5 angewendet werden (Barreswil, C. r. **25**. 30; Evans, Pharm. J. Trans. 8. 127). Aus wasserfreien Sulfaten lässt sich durch Zerlegung derselben in Glühhitze gleichfalls SO_3 gewinnen. $Fe_2(SO_4)_3$ findet im Fabrikbetriebe Verwendung und zerlegt sich nach: $Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$. Diese Methode ist am längsten bekannt (vergl. Geschichtliches). Auch die Sulfate von Sb, Ag, Pt, Bi, wie Natriumpyrosulfat $Na_2S_2O_7$ (Berzelius, Prelier, Pharm. C. Bl. **1848**. 304) zerfallen in gleicher Weise. Sind diese Salze nicht ganz trocken, so entsteht natürlich nicht bloss SO_3, sondern es geht auch in Folge der hohen T., die zur Zerlegung erforderlich ist, H_2SO_4 mit über. Die Dest. dieser Salze muss in Steinzeug- oder Porzellan-Retorten ausgeführt werden. Natriumpyrosulfat erh. man mit $MgSO_4$, wobei ein Doppelsalz $Na_2Mg(SO_4)_2$ zurückbleibt (Wolters D.R.P. 3110 und 6091).

Zur Gewinnung von ganz reinem SO_3 muss nach Weber (P. A. **159**. 315) mehrfach rektifizirt werden und schliesslich durch wiederholtes Schmelzen in mässiger Wärme und Abgiessen des verflüssigten Antheiles von dem ungeschmolzenen Reste getrennt werden. Erst wenn die ganze Menge leicht schmilzt, ohne schwerer schmelzbare Rückstände zu geben, ist SO_3 als rein anzusehen.

Eigenschaften. SO_3 ist bei gewöhnlicher T. fest, bildet lange feine Nadeln, die bei 14,8° schmelzen (Rebs, A. **246**. 379). Nach

Marignac (Arch. ph. nat. **22**. 225; **58**. 228) und Schulz-Sellak (B. **3**. 215) hatte man zwei isomere Anhydride angenommen, von denen αSO_3 aus rauchender H_2SO_4 erhalten werden soll, unter 760 mm bei 46° siedet, und bei 20° eine Tension = 200 mm Hg besitzt; es soll bei 16° in langen, farblosen Prismen, die gleichen S. zeigen, erstarren. Bei T. unter 25°, nicht über 27°, verwandelt sich nach Schultz-Sellak die α-Modifikation in ausserordentlich feine weisse Nadeln von βSO_3, die erst über 50° flüssig werden, und dann wieder zu αSO_3 erstarren. Weber (P. A. **159**. 313) hat die Existenz der beiden Modifikationen bestritten, indem er fand, dass durch Zusatz von wenig H_2SO_4 zu SO_3 sich ein bei 8 bis 10° zu spiessigen Kryst. erstarrendes Produkt erhalten lässt, das über 10° ein dickflüssiges, stark rauchendes Liquidum vom SG. 1,983 bildet, dessen Formel $H_2S_4O_{13} = H_2SO_4 + 3SO_3$ ist. Rebs (l. c.) fand, dass die asbestartigen Nadeln der β-Modifikation immer dann entstehen, wenn flüssiges Anhydrid mit gewöhnlicher Luft, d. h. mit etwas Feuchtigkeit zusammenkommt.

Die älteren Angaben über den S., der 12 bis 19° nach Vogel, 15 bis 18° nach Marignac, 22 bis 24° nach Fischer, 25° nach Bussy, 29,5° nach Buff sein soll, stehen in ziemlich auffallendem Widerspruch mit den Angaben von Rebs. Der Sied. wurde gefunden zu ungefähr 35° von Mitscherlich, 46° unter 760 mm von Schultz-Sellak (l. c.), 46 bis 47° von Buff, 52 bis 56° von Fischer. SG. bei 30° = 1,9546 nach Morveau, bei 20° = 1,97 nach Bussy, bei 25° = 1,9086 nach Buff (A. Suppl. **4**. 129).

Der Dampf ist farblos und bildet an der Luft dichte weisse Nebel.

Die D. fand Schultz-Sellak (l. c.) zu 2,74 bis 2,76 (berechnet 2,76 für SO_3), und das gleiche Resultat erhielt Perman (Proc. Roy. Soc. **48**. 45) nach Dumas' Methode bei 22,1° und 56,7 mm.

Der Ausdehnungskoeffizient des flüss. SO_3 soll zwischen 25° und 45° = 0,0027 für 1° sein; wäre somit mehr als 0,66 desjenigen der Gase (Schultz-Sellak l. c.).

Die Bildungswärme ist nach Thomsen (Thermochem. Unters. 2. Bd. 255) für $(S.O^3)$ 103240 cal., für $(SO^2.O)$ 32160 cal. Nach Berthelot (C. r. **90**. 1449) für $SO_2 + O$ fest = 17,1 Cal., für $SO_2 + O$ (Gas) = 11,3 Cal. (franz. Einh.).

Verdampfungswärme = 5,9 Cal. (Berthelot, C. r. **90**. 1510).

Den elektrischen Strom leitet SO_3 nicht (Magnus, P. A. **104**. 553).

Die Lösungswärme = 39170 cal. (Thomsen l. c.), = 18,65 Cal. (Berthelot, C. r. **77**. 24).

Verbindungen des SO_3.

Mit J entstehen Verbindungen, deren Farbe mit der Menge von SO_3 von braun, blau bis grün wechselt; die grüne, die 1 Thl. J auf 10 Thle. SO_3 enthält, hat S. 37°, erstarrt bei 12,5° und siedet unter Zersetzung bei 107,5° (Wach, Schw. **50**. 47).

Nach Schultz-Sellak (B. **1871**. 109) existirt eine blätterige Kryst. darstellende Verbindung von der ungefähren Formel J_2SO_3. Nach Weber (J. pr. [2] **25**. 224) entsteht aus J und SO_3 bräunlich-grünes kryst. $J_2(SO_3)_6$, das bei 80 bis 100° unter Angabe von SO_3 zu braunem syrupartigem $J_2(SO_3)_2$ wird; durch Erwärmen auf 160 bis 170° entsteht daraus festes J_2SO_3.

Mit J_2O_5 bildet sich ein körniges gelbliches $5J_2O_5.SO_3$, das durch absol. Alk. in die beiden Bestandtheile gespalten, durch H_2O unter Ausscheidung von J zersetzt wird; alkohol. KOH gibt Jodat und Sulfat; HCl bildet JCl_3 (Kämmerer, J. pr. **83**. 72). Weber (B. **1887**. 87) erhielt eine Verbindung $J_2O_5.3SO_3$, die über 60° schon zersetzt, nicht unverändert schmelzbar ist.

Mit SO_2 existirt vielleicht die Verbindung $SO_3 + 2SO_2$; entsteht durch Absorption von SO_2 durch auf 0° abgekühltes SO_3; enthält 67,68 bis 72,9 % SO_2; dünne, an der Luft leicht verdampfende Flüss. (Rose, P. A. **39**. 173). Eine Mischung von SO_3 und flüss. SO_2 zu gleichen Theilen siedet bei +5° (Schultz-Sellak, P. A. **139**. 480).

Mit SeO_2 gibt es $SeO_2.SO_3$ (Weber, B. **1886**. 3185).

Mit P_2O_5 existirt $P_2O_5.SO_3$ (Weber, B. **1886**. 3190 und **1887**. 87); lösl. in SO_3; zersetzt sich schon bei 30°.

Mit As_2O_3 existiren mehrere Verbindungen. $As_2O_3.SO_3$ wurde von Kosmann, auch Reich (J. pr. **90**. 176) im Flugstaubkanale einer Schwefelsäure-Fabrik kryst. gefunden. Weber (B. **1886**. 3185) hat $As_2O_3.3SO_3$ und $As_2O_3.6SO_3$; Adie As_2O_3 mit 1, 2, 4 und $8SO_3$ beschrieben; siehe bei As_2O_3.

So wie andere Anhydride reagirt völlig trockenes SO_3 nicht sauer, und ist auch nicht ätzend; durch Anziehen von Feuchtigkeit und dadurch bedingte Bildung von H_2SO_4 erlangt es diese Eigenschaften in sehr hohem Maasse. Seiner hohen Lösungswärme entsprechend ist die Umwandlung von Anhydrid in Hydrat von einer heftigen Reaktion, Lichtentwickelung und Explosion, begleitet. Organische Körper werden durch Entziehung von H_2O und Bildung von H_2SO_4 verkohlt. Durch Glühhitze wird SO_3 in SO_2 und O zerlegt (Berzelius); von starken Reduktionsmitteln wird es ebenso in SO_2 verwandelt.

Mit O bildet SO_3 unter dem Einfluss eines elektrischen Stromes S_2O_7, mit S Schwefelsesquioxyd, mit H_2S gibt es H_2SO_4 und S. Nach Wach (Schw. **50**. 1) löst es S mit blauer, auch grüner oder brauner Farbe; die blaue Lsg. enthält S in Form von S_2O_3 (vergl. dieses; Weber, P. A. **156**. 531); die braune Lsg. ist am schwefelreichsten, wird selbst in niedrigsten T. nicht fest; die grüne Lsg. ist bei gewöhnlicher T. fest (F. C. Vogel, Wach).

Mit H_2SO_4 verbindet sich SO_3 zu Pyroschwefelsäure $H_2S_2O_7$; mit Sulfaten zu Pyrosulfaten (Schulze, B. **1884**. 2705). Mit HCl tritt es zu $SO_2(OH)Cl$ zusammen; durch HBr und HJ erfolgt Reduktion zu SO_2, Bildung von Br_2 und J_2 neben H_2SO_4. Mit PCl_5 entsteht Pyrosulfurylchlorid nach: $2SO_3 + PCl_5 = S_2O_5Cl_2 + POCl_3$; mit PCl_3 entstehen SO_2 und $POCl_3$ (Michaelis, Z. [2] **7**. 151; auch Armstrong, J. pr. [2] **1**. 244). P entzündet sich im Dampfe von SO_3, scheidet S daraus ab; PH_3 gibt SO_2 und amorphen P (Rose, A. **24**. 140; Aimé, J. pr. **6**. 79). Manche Metalle, auch Metallsulfide zersetzen es in hoher T. gleichfalls.

Anwendung von SO_3 ist dieselbe wie von $H_2S_2O_7$.

Schwefelsäure.

Mit diesem Namen wird allgemein die wasserärmste Verbindung, die aus SO_3 entsteht, bezeichnet; sie enthält auf 1 Mol. SO_3 1 Mol. H_2O. Wird der S sechswerthig angenommen, so ist das normale Hydrat $\overset{VI}{S}(OH)_6$, dem als innere Anhydride die Säuren $\overset{VI}{S}O(OH)_4$ und $\overset{VI}{S}O_2(OH)_2$ entsprechen. Diese Säuren werden neuerer Zeit vielfach als Mono-, Di- und Trihydrat der Schwefelsäure bezeichnet, was jedoch recht unpassend ist.

Schwefelsäuremonohydrat (Englische Schwefelsäure).

H_2SO_4; Konstitutionsformel: $\overset{II}{S}\begin{matrix}-O-O-OH \\ -OH\end{matrix}$ oder $\overset{VI}{S}\begin{cases}-OH \\ =O \\ =O \\ -OH\end{cases}$;

MG. 97,82; 100 Thle. enthalten 32,69 S, 65,26 O, 2,05 H.

Geschichtliches. H_2SO_4 ist schon lange bekannt, sicher seit im 15. Jahrh. Basilius Valentinus sie aus entwässertem Vitriol und Kiesel darstellen lehrte; er unterschied auch verd. H_2SO_4, die er Mercurius philosophorum nannte, von der konz. Säure, die er als Sulphur philosophorum bezeichnete. Später wurden an Stelle dieser Namen die Ausdrücke Spiritus und Oleum vitrioli gebraucht. Kunkel zeigte 1677 zuerst, dass sich diese beiden Substanzen nur durch ihren Wassergehalt unterscheiden. Die fabrikmässige Bereitung der H_2SO_4 aus Eisenvitriol beschrieb zuerst Bernhardt 1755, und in die gleiche Zeit fällt die Darstellung der H_2SO_4 aus S und Salpeter in England. Daher erhielt die Säure auch die Bezeichnung englische Schwefelsäure. Die erste Fabrik in England soll von Dr. Ward in Richmond bei London ungefähr 1758 errichtet worden sein; Dr. Roebuck hat angeblich schon 1746 in Birmingham in Bleikammern H_2SO_4 dargestellt (vergl. Kopp, Gesch. Bd. 3. 305).

Vorkommen. In der Natur kommt sie in freiem Zustande in einigen Flüssen Südamerikas, die von Vulkanen stammen, vor; so im Rio Vinagre (0,111 SO_3) und in einer Quelle am Paramo de Ruiz (0,5181%); in Form von Salzen mit Ca (Gips und Anhydrit), Mg (Bittersalz), Fe, Zn, Cu findet sie sich ziemlich verbreitet. Einige Mollusken (Bödecker und Troschel, A. B. **1854**. 486) sondern freie Säure ab. Im Speichel von Dolium galea finden sich z. B. 2,47%.

Bildungsweise und Darstellung. H_2SO_4 entsteht bei längerer Einwirkung von Luft auf Schwefelblumen (Maly. M. **1**. 205; Wagenmann, P. A. **24**. 601), beim Erh. von S mit H_2O im geschlossenen Rohr auf 200° und beim Einleiten von Schwefeldampf in H_2O. Durch viele Oxydationsmittel wird S zu H_2SO_4 oxydirt, ebenso entsteht sie durch Oxydation von SO_2, H_2S, CS_2, bei Elektrolyse von Sulfaten und von H_2O, wenn die Platinelektroden mit Schwefelstückchen verbunden

sind. In der Natur entsteht H_2SO_4 durch Oxydation von Schwefelmetallen, H_2S und SO_2, nach Boussingault in vulkanischen Gegenden auch durch Einwirkung von HCl auf rothglühende Sulfate.

Die Darstellung der H_2SO_4 beginnt mit der Bereitung von SO_2 durch Verbrennen von S oder Schwefelkies; letzteres in besonderen Oefen (Kilns). Das Gas wird in ein System von aus Bleiplatten hergestellten Kammern geleitet, in welche Wasserdampf strömt, der das für den Prozess erforderliche Quantum H_2O liefert, wie auch die für denselben vortheilhafteste höhere T. zu erhalten hat. Die Oxydation des SO_2 zu H_2SO_4 wird durch die Zersetzungsprodukte von $NaNO_3$ mit H_2SO_4 eingeleitet, und die Hitze des verbrennenden S zum Vergasen dieser Produkte benutzt, oder man lässt an mehreren Stellen der Bleikammern fertige HNO_3 über sogen. Kaskaden fliessen, um dieselbe dadurch möglichst fein zu zertheilen. Ein Kammersystem besteht gewöhnlich aus durch weite Bleiröhren mit einander verbundenen ein oder zwei kleineren sogen. Vorkammern, der grossen sogen. Hauptkammer, in der sich hauptsächlich die Bildung der H_2SO_4 vollzieht, endlich einer kleineren Kammer, sowie verschiedenen anderen Kondensationsvorrichtungen (Gloverthurm u. s. w.), die den Zweck haben, die noch nicht verbrauchten N-O-Verbindungen enthaltenden Gase thunlichst zu kondensiren und neuerlich in den Prozess zurückzuleiten. Die Theorie des Prozesses hat sehr verschiedene Begründungen, auch noch in neuester Zeit, erfahren. Peligot (A. ch. [3] **12**. 263) stellte den Prozess durch folgende Gleichungen dar:

$$SO_2 + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO_2$$
$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$
$$NO + O = NO_2$$

und sollte hiernach die HNO_3 bis NO desoxydirt und aus diesem durch den O der Luft wieder regenerirt werden. Theoretisch müsste somit eine begrenzte Menge von HNO_3 eine unbegrenzte Menge SO_2 zu H_2SO_4 zu oxydiren vermögen, was durchaus nicht der Fall ist. Selbst mit den vollkommensten modernen Einrichtungen zur Kondensation der aus den Bleikammern entweichenden Gase eingerichtete Fabriken arbeiten mit einem konstanten Verluste an HNO_3, welcher der Vollkommenheit der Apparate entsprechend, zwischen ca. 1,5 bis 2,0% $NaNO_3$ für die Menge des verbrannten S schwankt. Zur Erklärung dieser Thatsache wurde eine Reduktion der HNO_3 bis zu N_2O Stickoxydul, selbst bis zu N herab angenommen. In normal arbeitenden Bleikammern finden die Zersetzungen: $SO_2 + NO + H_2O = H_2SO_4 + N$ (Kuhlmann, Ber. über die Entwickelung der chem. Ind. A. W. Hofmann, **1**. 174) und $2SO_2 + N_2O_3 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O$ (Weber, P. A. **127**. 543 und Fremy, C. r. **70**. 61) nicht statt. Desshalb hat auch die Theorie Peligot's vielfach Widerspruch gefunden. Lunge und Naef (Chem. Ind. **7**. 5) wiesen durch Versuche im Grossen nach, dass die oxydirend wirkende Stickstoffverbindung, die als Ueberträger von O wirkt, unter normalen Verhältnissen stets nur das Salpetrigsäure-Anhydrid N_2O_3 ist, dass N_2O_4 nur unter abnormen Bedingungen in den Bleikammern sich bildet und keinen wesentlichen Antheil an dem Oxydationsprozesse nimmt, speziell dass N_2O_4 nur bei grossem Ueberschusse

von sogen. Salpetergasen entsteht, was in praxi wohl nie der Fall ist, und dass der Gehalt der Gase an freiem O von keinem Einflusse auf die Bildung von N_2O_4 ist. Bezüglich des Verlustes an HNO_3 fanden sie, dass bei guten Einrichtungen auf 100 S 1,5 bis 2,0 Salpeter ($NaNO_3$), bei unvollkommeneren dagegen mehr verloren geht; wird mit einem Verluste von nur 0,5% Salpeter gearbeitet, so enthalten die aus den Kammern austretenden Gase SO_2 und NO; eine Bildung von Stickoxydul N_2O tritt gar nicht oder nur in minimaler Menge ein. Die durch Auffangen der aus den Kammern entweichenden kondensirbaren Dämpfe gewonnene Flüss., die sogen. Nitrose, ist nur eine Lsg. von N_2O_3 in der zum Kondensiren benutzten H_2SO_4.

In gleichem Sinne fielen die Untersuchungen R. Weber's (D. **181**. 297) aus, durch die vor allem bewiesen wurde, dass HNO_3 von der Konzentration von 2 bis 3%, wie sie sich in den Bleikammern findet, SO_2 bei gewöhnlicher T. überhaupt nicht, bei der T. der Kammer nur spurenweise oxydirt, wodurch die wichtigste Grundlage der Peligot-schen Theorie direkt widergelegt ist.

Nur HNO_3, welche N_2O_3 enthält, wirkt, und das selbst bei grosser Verdünnung, energisch oxydirend auf SO_2 ein.

Der Theorie Peligot's steht die von Davy (**1812**), Gmelin und neuerer Zeit von Cl. Winkler (Z. **1869**. 715) gegenüber, die den Kammerprozess durch die Bildung und den Zerfall der Nitroschwefelsäure, $SO_2{-NO_2 \atop -OH}$, zu erklären sucht; sie setzt folgende Prozesse voraus:

$$2SO_2 + 2NO_2 + H_2O + O = 2SO_2{-NO_2 \atop -OH}$$

$$\text{oder } 2SO_2 + N_2O_3 + H_2O + O_2 = 2SO_2{-NO_2 \atop -OH} \text{ und}$$

$$2SO_2{-NO_2 \atop -OH} + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3$$

und steht somit bezüglich des Auftretens von N_2O_3 mit den Versuchen Weber's in Uebereinstimmung.

Eine dritte auf ganz anderen Prozessen beruhende Theorie hat Raschig (A. **241**. 242) aufgestellt, die von der Bildung der sogen. Schwefelstickstoffsäuren hergeleitet ist. Raschig hat, wie bei den betreffenden Körpern gezeigt werden wird, nachgewiesen, dass SO_2 auf N_2O_3 weder in alkalischer, noch in saurer Lsg. reduzirend wirkt, sondern dass die beiden Körper immer zu Kondensationsprodukten zusammentreten. Folgende Gleichungen bringen die Theorie Raschig's zum Ausdrucke:

1. $\underbrace{N(OH)_3}_{\text{Orthosalpetrige Säure}} + \underbrace{H.SO_2OH}_{} = \underbrace{(HO)_2N.SO_2.OH}_{\text{Dihydroxylaminsulfonsäure.}} + H_2O$
2. $(HO)_2N.SO_2.OH + N(OH)_3 = 2NO + HO.SO_2.OH + 2H_2O$
3. $2NO + O + 3H_2O = 2N(OH)_3$.

Statt orthosalpetriger Säure kann ebensogut NO.OH gewöhnliche salpetrige Säure in Rechnung gezogen werden; das nach 1. entstehende Produkt wäre dann $ON.SO_2.OH$ Nitrososulfonsäure, aus der durch NO.OH entstünde: $OH.SO_2.OH + NO.OH = HO.SO_2.OH + 2NO$.

Nach den Gleichungen 1 und 2 ergibt sich, dass der Kammerprozess dann sich am besten vollziehen muss, wenn für 1 Mol. H_2SO_4 3 Mol. H_2O in Aktion kommen; dies stimmt mit der Erfahrung vollkommen überein, indem die besten Ausbeuten an H_2SO_4 erhalten werden, wenn die in den Kammern gebildete Säure das SG. 1,55 zeigt, was 64% H_2SO_4 entspricht; eine solche Säure kommt der Zusammensetzung $H_2SO_4 + 3H_2O$ mit 64,47% gleich. Die Kondensationstheorie findet eine weitere Stütze darin, dass SO_2 bei Abwesenheit von H_2O nitrose Gase gar nicht reduzirt, während die Reduktionstheorie verlangt, dass $N_2O_3 + SO_2 = 2NO + SO_3$ geben sollte; das H_2O hat nur bei der Umsetzung eine wesentliche Rolle, die in den obigen Gleichungen ihren Ausdruck findet. Die Verluste an HNO_3 im Kammerprozesse finden gleichfalls eine befriedigende Erklärung, da sämmtliche Hydroxylderivate, das Hydroxylamin selbst, NH_3 und Derivate desselben für den Prozess nicht nur werthlos, sondern geradezu schädlich sind, da sie N_2O_3 zu N_2O und selbst N umzusetzen vermögen. Dass es wirklich zur Bildung von NH_3 im Kammerprozesse komme, sucht Raschig dadurch zu beweisen, dass alle rohe Kammersäure, die nicht mit überschüssiger N_2O_3 dargestellt ist, durch Nessler'sches Reagens nachweisbares NH_3 enthält.

Dieser Theorie ist Lunge (B. **21**. 67 und 3223) entgegengetreten und hat die von Davy, Gmelin, Winkler aufgestellte Nitroschwefelsäure-Theorie als die wahrscheinlichste hingestellt, indem er Raschig entgegenhält, dass keine der Schwefelstickstoffsäuren direkt in den Kammern nachweisbar ist. Dieser Einwand ist allerdings richtig; aber ebenso wenig ist, wie Raschig (A. **248**. 123) mit Recht erwidert, der Nachweis von $SO_2{<}^{NO_2}_{OH}$ in einer normal arbeitenden Kammer bisher erbracht; vielmehr weist die gelegentliche Bildung dieser „Bleikammerkrystalle“ auf eine Störung im Kammergange hin. Eine Bestätigung für die Nitroschwefelsäure-Theorie findet Schertel (Soc. **12**. 80) darin, dass nur im vorderen Theile der 1. und 2. Kammer die Bildung von H_2SO_4 vor sich geht; in den hinteren Theilen, in denen weniger Wasserdampf vorhanden ist, und somit $SO_2{<}^{NO_2}_{OH}$ nicht zersetzt werden kann, dagegen nicht. Sobald aber die Gase durch das enge Verbindungsrohr in die nächste Kammer gelangen, und auf diesem Wege mit den wasserreicheren Säurenebeln zusammentreffen, geht der Prozess von neuem an.

Die in den Kammern gebildete Säure hat, wie oben schon angeführt ist, ein SG. von ca. 1,53 (50° Baumé), und ist es unzweckmässig, eine stärkere Säure in den Kammern zu produziren. Diese Kammer- oder Rohsäure wird zunächst in flachen Bleipfannen abgedampft bis zum SG. = 1,7 (60° B.); hierbei geht nur H_2O, keine H_2SO_4 fort. Ueber diese Konzentration kann man in Bleigefässen nicht hinausgehen, weil letztere von stärkerer Säure zu sehr angegriffen würden. Die weitere Konzentration bis zum SG. 1,842 (66° B.) geschieht gewöhnlich in grossen retortenähnlichen Apparaten von Pt, in denen eine verd. Säure etwa vom SG. 1,08 (11 bis 12° B.) überdest., indess die spez. schwerere konz. H_2SO_4 zu Boden sinkt und von da aus durch einen Platinheber in

einen Kühler abgezogen wird, der sie in die zur Aufnahme bestimmten Gefässe (Flaschen, Glasballons, auch Steinzeugkrüge) abführt. Im Vakuum lässt sich H_2SO_4 bei 200 bis 205° in Bleigefässsen konz., da unter solchen Umständen Pb nicht angegriffen wird (De Hemptine, D. **205**. 419).

Reinigung. Die konz. Säure des Handels stellt eine dicke, in reinem Zustande farblose, meist durch organische Substanzen, Staub und ähnliches etwas gefärbte ölige Flüss. dar, die stark ätzend, durch Entziehung von H_2O auf organische Substanzen zerstörend, verkohlend wirkt, und die Eigenschaften der Säuren in höchst ausgesprochener Weise besitzt. Jede H_2SO_4 des Handels, mit Ausnahme der durch Dest. aus Glasretorten speziell gereinigten, sogen. chemisch reinen Säure, enthält $PbSO_4$ gelöst, das sich beim Verdünnen mit H_2O ausscheidet, da $PbSO_4$ wohl in konz. Säure unter Bildung eines sauren Salzes lösl. ist, dieses aber durch Verdünnen mit H_2O zersetzt und dadurch zur Ausscheidung gebracht wird. Von anderen mehr oder weniger häufigen Verunreinigungen seien die Säuren HNO_2 und HNO_3 genannt (Link, Ph. Z. 35. 653). Wird H_2SO_4 aus durch Verbrennen von Kiesen dargestellter SO_2 bereitet, so können je nach der Art der Kiese an Verunreinigung vorkommen: Se als SeO_2 (Personne, C. r. **74**. 1200; Laury, ib. **74**. 1286; Scheurer-Kestner, ib. 1286); As als As_2O_3, auch As_2O_5 (Bussy und Buignet, Journ. de Pharm. **1863**. 177); CuO, Fe_2O_3, CaO, MgO u. s. w.

Durch Dest. lassen sich sämmtliche Verunreinigungen entfernen mit Ausnahme der HNO_2 und HNO_3, sowie des As. Zur Beseitigung der N-O-Verbindung wird mit 0,1 bis 0,5% $(NH_4)_2SO_4$ erh., wobei nach $N_2O_3 + 2NH_3 = 3H_2O + 2N_2$ Zersetzung eintritt (Pelouze, A. ch. **77**. 52). Auch durch Einleiten von SO_2 in die mit 0,33 Vol. H_2O verd. H_2SO_4, oder durch Erwärmen mit wässeriger Lsg. von SO_2 (Kemp, Zeitschr. f. Pharm. 1850. **9**. 39) gelingt dieselbe. Sonstige Vorschläge, wie Erh. mit Zucker, Papier (Wackenroder, A. **18**. 152), mit Oxalsäure (Maxwell Lyte, Ch. N. **9**. 98) u. s. w. haben keine Bedeutung für die Praxis erlangt.

Während eine Verunreinigung mit den genanten Metallen keine bedenklichen Folgen haben kann, ist ein Gehalt von As_2O_3 in H_2SO_4 von der grössten Wichtigkeit, da H_2SO_4 zur Darstellung der meisten anorganischen Säuren Verwendung findet und diese dann selbst, sowie aus ihnen dargestellte andere Körper, wie Salze u. s. w., arsenhaltig werden können. Für die Gewinnung arsenfreier H_2SO_4 aus arsenhaltiger ist eine Anzahl von Methoden vorgeschlagen worden.

Thorn (D. **219**. 495) empfiehlt, um As als As_2S_3 zu fällen, zu auf 70 bis 80° erw. Kammersäure festes oder gelöstes Natriumthiosulfat zuzufügen; die vom As_2S_3 abgegossene H_2SO_4 enthält 0,3 bis 0,4% $NaHSO_4$, was zumeist gleichgültig ist, und 0,004% As, wenn in der Kammersäure 0,098% As vorhanden waren. Wagner (D. Ind. Ztg. **1875**. 423) empfiehlt das schon von Dupasquier Journ. de Pharm. [3] 9. 415) vorgeschlagene BaS oder BaS_2O_3, H_2O. Nach Selmi (Atti dell' ac. dei Lincei; auch B. **13**. 206) erhält man durch Dest. von mit dem halben Vol. H_2O verd. konz. H_2SO_4 mit $PbCl_2$ alles As in den ersten Antheilen des Dest.; alles später über-

gehende ist arsenfrei. Diese Methode fällt mit der von Buchner (A. **94**. 241 und **130**. 249) angegebenen zusammen, H_2SO_4 unter Zusatz von HCl oder von NaCl zu erh. Dabei kann natürlich nur As_2O_3 als $AsCl_3$ entfernt werden; etwa vorhandenes As_2O_5 würde nicht abdest. werden, sondern müsste zuvor zu As_2O_3 reduzirt werden — als Reduktionsmittel werden von Buchner einige Stückchen Kohle, auch organische Substanzen wie Zucker, Holz, Papier, die mit warmer H_2SO_4 SO_2 entwickeln, empfohlen.

Zur Reinigung der konz. H_2SO_4 hat Tjaden Moddermann (Fr. **21**. 218) vorgeschlagen, dieselbe durch Zusatz von etwas H_2O und Abkühlen zum Krystallisiren zu bringen, und die Krystalle zu zentrifugiren. Einen analogen Vorschlag hat Hayes (D. **110**. 104) gemacht.

Eigenschaften. Das reine Monohydrat H_2SO_4 ist eine farblose, ölige Flüss. vom SG. = 1,857 bei 0° (Kolb, D. **209**. 268). SG. = 1,854 bei 0°; SG. = 1,842 bei 12°; SG. = 1,834 bei 24° (Marignac, A. ch. [3] **39**. 184). Die von Kolb benutzte Säure war zuerst durch Dest. von $FeSO_4$ und $PbSO_4$, nach dem Verdünnen mit H_2O durch Einleiten von SO_2 von HNO_2, durch H_2S von As_2O_3 befreit, hierauf durch wiederholte Dest. konz. worden und durch Zusatz von SO_3 und Entfernen des Ueberschusses bei 200° auf 99,95% H_2SO_4 gebracht worden. Hievon abweichend fand Schertel (J. pr. **26**. 246) das SG. des reinen Monohydrats = 1,8540, indess die durch Abdampfen oder Dest. gewonnene Säure höchster Konz. 98,66% H_2SO_4 enthält und SG. = 1,8575 zeigt. Kohlrausch (P. A. Ergz.-Bd. **8**. 675) findet für 98% H_2SO_4 SG. = 1,8386, für 99% H_2SO_4 SG. = 1,8376, für 100% H_2SO_4 SG. = 1,8372. Lunge und Naef (Chem. Ind. **1883**. 37) fanden 1,8384, Mendelejeff (B. **1884**. 2536, 302) 1,8371.

Ist die Säure arsenhaltig, so übt dies nach Kissling (Chem. Ind. **9**. 137) einen merklichen Einfluss auf das SG. aus, indem gefunden wurde:

bei 93,93% H_2SO_4 und 0,231% As_2O_3 SG. = 1,8414
93,96 „ „ 0,037 „ „ = 1,8386
93,95 „ „ 0 „ „ = 1,8369.

Ausdehnung der H_2SO_4 nach Marignac. Es bedeutet n Wassermoleküle auf 1 Mol. Monohydrat, δ Ausdehnungskoeffizient, t Temperatur.

n	SG.	SG. bei 20°
0	$1{,}85289 - 0{,}0010654\,t + 0{,}00000132\,t^2$	1,83211
5	$1{,}42987 - 0{,}0008201\,t + 0{,}000000739\,t^2$	1,41317
10	$1{,}27575 - 0{,}0007479\,t + 0{,}000000491\,t^2$	1,26099
15	$1{,}20381 - 0{,}0006771\,t + 0{,}000000162\,t^2$	1,19033
25	$1{,}13370 - 0{,}0005254\,t + 0{,}000000691\,t^2$	1,12292
50	$1{,}07163 - 0{,}0003034\,t + 0{,}000002636\,t^2$	1,06451
100	$1{,}03721 - 0{,}0001521\,t + 0{,}000004191\,t^2$	1,03251
200	$1{,}01919 - 0{,}0000640\,t + 0{,}000004983\,t^2$	1,01592
400	$1{,}01001 - 0{,}0000380\,t + 0{,}000004912\,t^2$	1,00728

n	δ	δ bei 20°
0	0,0005758 — 0,000000864 t	0,0005585
5	0,0005726 — 0,000000330 t	0,0005660
10	0,0005858 — 0,000000067 t	0,0005845
15	0,0005618 + 0,000000397 t	0,0005697
25	0,0004625 + 0,000001752 t	0,0004975
50	0,0002835 + 0,000005160 t	0,0003867
100	0,0001450 + 0,000008286 t	0,0003107
200	0,0000629 + 0,000009866 t	0,0002602
400	0,0000333 + 0,000010030 t	0,0002390

In niederer T. erstarrt H_2SO_4 nach Marignac (A. ch. [3] 39. 184) zu grossen prismatischen Krystallen. Pfaundler und Schnegg (A. W. **1875**. 40) haben nachgewiesen, dass der H_2O-Gehalt auf den Erstarrungspunkt von grossem Einflusse ist; eine verd. Säure scheidet nur Eis ab und bis zu dem Gehalte von 35% H_2SO_4 sinkt der Erstarrungspunkt konstant; bei einem Gehalte von 35 bis 70% findet selbst im CO_2-Aether-Brei Erstarren überhaupt nicht statt; bei mehr als 70% Gehalt erstarrt die Säure wieder, die Krystalle bestehen aber aus $SO(OH)_4$; bei 84,48% liegt der Erstarrungspunkt am höchsten, nämlich bei +8,81°; aus einer Säure mit 93,4% kryst. nur H_2SO_4; beim reinen Monohydrat liegt der Erstarrungspunkt bei +6,79°.

Ueber die Gefrierpunkte von Säuren von verschiedenem SG. hat Lunge (B. **14**. 2649) folgende Tabelle gegeben:

SG. bei 15°	° B.	Gefrierpunkt	Schmelzpunkt
1,671	58	flüss. bei — 20°	—
1,727	60,75	— 7,5°	— 7,5°
1,732	61	— 8,5	— 8,5
1,749	61,80	— 0,2	+ 4,5
1,767	62,65	+ 1,6	+ 6,5
1,790	63,75	+ 4,5	+ 8,0
1,807	64,45	— 9,0	— 6,0
1,822	65,15	flüss. bei — 20°	—

Mit diesen Zahlen steht die Angabe Marignac's (l. c.), dass der S. der Krystalle des Monohydrats bei +10,5° liegt, nicht in Uebereinstimmung. H_2SO_4 raucht kaum an der Luft, sehr deutlich bei 30 bis 40° in Folge beginnender Dissociation in SO_3 und H_2O.

Sied. der H_2SO_4 326° Dalton, 315 bis 317° Pfaundler und Pölt (Z. **13**. 66), 310° Jacquelain.

Nach Marignac beginnt das Sieden bei ca. 290°, der Sied. steigt rasch auf 338°, wobei bis 3% SO_3 abgegeben werden, und der Rückstand ist dann ein Hydrat $H_2SO_4 + \frac{1}{12}H_2O$. Nach Ditmar (Z. N. F. 6. 1) gibt H_2SO_4 unter vermindertem Drucke etwas H_2O, unter Normaldruck etwas SO_3 ab.

Durch Erh. über den Sied. zerfällt H_2SO_4 in SO_3 und H_2O; in Glühhitze gibt sie SO_2, O und H_2O. Die Dampftension bei gewöhn-

licher T. ist kleiner als 0,01 mm Hg (Perkins, Sill. **40**. 301). Die D. wurde von Deville und Troost (C. r. **56**. 891) gef. zu 1,74 bei 440°; H_2SO_4 verlangt 3,39; somit findet Dissociation in SO_3 und H_2O statt; siehe auch Wanklyn und Robinson (Lond. Roy. Soc. **12**. 507).

Die Bildungswärme der H_2SO_4 ist nach Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. **2**. 255)

für (SO^3, H_2O)	21320 cal.	das Produkt ist H_2SO_4 im flüss. Zustande.
(S, O^3, H_2O)	124560 „	
(S, O^4, H^2)	192920 „	
(SO^2, O, H^2O)	53480 „	
(SO^2, O^2, H^2)	121840 „	

Nach Berthelot für S, O_4, H_2 96,5 Cal., für $SO_3 + H_2O$ 10,96 Cal.

Die Lösungswärme (Thomsen, l. c.) ist (SO^3, aq) 39170 cal., (SO^4H^2, aq) 17850 cal.

Die Zahlen der Bildungswärmen für verd. Lsgn. der Säure sind

(S, O^3, aq)	142410 cal.	das Produkt ist eine wässerige Lsg. von H_2SO_4.
(S, O^4, H^2, aq)	210770 „	
(SO^2, O, aq)	71330 „	
(SO^2, aq, O)	63630 „	

Die Schmelzwärme des festen Hydrates H_2SO_4 ist nach Berthelot (C. r. **78**. 716) 0,43 Cal. Die Mischungswärmen für SO_3, $aH_2O + bH_2O$ sind nach Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. **3**. 54):

a	b	Wärme-entwickelung	a	b	Wärme-entwickelung
1	99	16858 cal.	6	94	3750 cal.
2	98	10479 „	10	90	1906 „
3	97	7440 „	20	80	602 „
4	96	5721 „	50	50	174 „

für $H_2SO_4 + nH_2O$ (Thomsen, ib.).

n		n	
1	6372 cal.	49	16684 cal.
2	9418 „	99	16858 „
3	11137 „	199	17065 „
5	13108 „	399	17313 „
9	14952 „	799	17641 „
19	16256 „	1599	17857 „

Die Mischungswärmen für verschiedene Hydrate mit einem Ueberschusse von H_2O hat Pfaundler (B. **3**. 798) bestimmt zu:

H_2SO_4	mit Ueberschuss von H_2O	17754 cal.	pro MG.
H_2SO_4, H_2O	„	10921 „	„
$H_2SO_4, 2H_2O$	„	7617 „	„
$H_2SO_4, 3H_2O$	„	6106 „	„
$H_2SO_4, 4H_2O$	„	4844 „	„
$H_2SO_4, 5H_2O$	„	3955 „	„
$H_2SO_4, 6H_2O$	„	3241 „	„

Die Wärmekapazität und Molekularwärme der H_2SO_4 hat Pfaundler (l. c.) für verschiedene T. bestimmt zu:

T. von 22°	Wärmekapazität	Mol.-Wärme
bis 80°	0,355	34,790
90	0,356	34,888
100	0,358	35,084
110	0,359	35,182
120	0,360	35,280
130	0,362	35,476
140	0,364	35,672
150	0,365	35,770
160	0,367	35,966
170	0,370	36,260

Die Wärmekapazität und Mol.-Wärme für $H_2SO_4 + n\,H_2O$ wurde von Marignac (N. Arch. ph. nat. 39. 217) bestimmt zu:

n	Wärmekapazität für 16 bis 20°	Mol.-Wärme
0	0,3315	32,5
5	0,5764	108,4
10	0,7212	200,5
15	0,7919	291,4
25	0,8537	468,0
50	0,9155	914,0
100	0,9545	1812,0
200	0,9747	3604,0
400	0,9878	7209,0

Spez. Wärme nach Bode (Z. f. ang. Ch. 1889. 244):

°B. bei 15°	SG.	Spez. Wärme	°B. bei 15°	SG.	Spez. Wärme
66	1,842	0,3315	35	1,320	0,67
63	1,774	0,38	30	1,263	0,73
60	1,770	0,41	25	1,210	0,78
55	1,615	0,45	20	1,162	0,82
50	1,530	0,49	15	1,116	0,87
45	1,453	0,55	10	1,075	0,90
40	1,383	0,60	5	1,037	0,95

Durch Mischen von H_2SO_4 mit Schnee oder Eis fand Regnault eine T.-Erniedrigung bis —20°; Pierre und Puchot (C. r. **78**. 940) fanden für 3 Thle. kryst. Hydrat und 8 Thle. Schnee —26,25°, während wasserhaltige Säure, das sogen. Dihydrat, nur —19,5° geben. 4 Thle. H_2SO_4 und 1 Thl. Eis geben Erhöhung der T. bis 100° (Regnault).

Das Leitungsvermögen des H_2SO_4 für den elektrischen Strom variirt mit der Konzentration. Bouty (C. r. **108**. 393) fand ein Maximum für $H_2SO + \frac{1}{2}H_2O$, ein sehr deutliches Minimum für $H_2SO_4 + H_2O$, ein zweites Maximum für $H_2SO_4 + 15\,H_2O$; T.-Diff. von 0° bis 18° sind ohne Einfluss. Vergl. S. 643.

Das Refraktionsäquivalent 22,45 (Gladstone, Phil. Mag. [4] **36**. 311). Der Brechungsindex und das Spectrum wachsen nach Van der

Willigen (Arch. néerland. 3. 122) mit dem Gehalte an H_2SO_4; das Maximum des Brechungsindex entspricht nahezu $H_2SO_4 + H_2O$; das des Spectrums einer Säure von 81,41% Hydrat.

Die Hygroskopizität der H_2SO_4 beträgt nach Unger (Ph. C. 30. 607) 20 bis 30% H_2O.

Von den Tabellen über den Gehalt an H_2SO_4 und SO_3 in wasserhaltigen Säuren seien ausser der älteren von Bineau (A. ch. [3] 26. 124) noch die von Kolb (D. 209. 268) (welche für ganz niederige und für Konzentrationen mit mehr als 90% H_2SO_4 unzuverlässig ist) und die von Lunge und Isler (Z. Ang. 90. 129) hier wiedergegeben.

Tabelle von Bineau.

Grade nach Baumé	SG	bei 0° % H_2SO_4	% SO_3	bei 15° % H_2SO_4	% SO_3
5	1,036	5,1	4,2	5,4	4,5
10	1,075	10,3	8,4	10,9	8,9
15	1,116	15,5	12,7	16,3	13,3
20	1,161	21,2	17,3	22,4	18,3
25	1,209	27,2	22,2	28,3	23,1
30	1,262	33,6	27,4	34,8	28,4
33	1,296	37,6	30,7	38,9	31,8
35	1,320	40,4	33,0	41,6	34,0
36	1,332	41,7	34,1	43,0	35,1
37	1,345	43,1	35,2	44,3	36,2
38	1,357	44,5	36,3	44,5	37,2
39	1,370	45,9	37,5	46,9	38,3
40	1,383	47,3	38,6	48,4	39,5
41	1,397	48,7	39,7	49,9	40,7
42	1,410	50,0	40,8	51,2	41,8
43	1,424	51,4	41,9	52,5	42,9
44	1,438	52,8	43,1	54,0	44,1
45	1,453	54,3	44,3	55,4	45,5
46	1,468	55,7	45,5	56,9	46,4
47	1,483	57,1	46,6	58,2	47,5
48	1,498	58,5	47,8	59,6	48,7
49	1,514	60,0	49,0	61,1	50,0
50	1,530	61,4	50,1	62,6	51,1
51	1,546	62,9	51,3	63,9	52,2
52	1,563	64,4	52,6	65,4	53,4
53	1,580	65,9	53,8	66,9	54,6
54	1,597	67,4	55,0	68,4	55,8
55	1,615	68,9	56,2	70,0	57,1
56	1,634	70,5	57,5	71,6	58,4
57	1,652	72,1	58,8	73,2	59,7
58	1,671	73,6	60,1	74,7	61,0
59	1,691	75,2	61,4	76,3	62,3
60	1,711	76,9	62,8	78,0	63,6
61	1,732	78,6	64,2	79,8	65,1
62	1,753	80,4	65,7	81,7	66,7
63	1,774	82,4	67,2	83,9	68,5
64	1,796	84,6	69,0	86,3	70,4
65	1,819	87,4	71,3	89,5	73,0
65,5	1,830	89,1	72,2	91,8	74,9
65,8	1,837	90,4	73,8	94,5	77,1
66,0	1,842	91,3	74,5	100,0	81,6
66,2	1,846	92,5	75,5		
66,4	1,852	95,5	77,5		
66,6	1,857	100,0	81,6		

Das bei t gefundene SG. $\times \frac{144,38}{144,38 - t}$ ist gleich dem SG. bei 0°.

Tabelle von Kolb. T. 15°.

° Baumé	SG.	% H_2SO_4	% SO_3	° Baumé	SG.	% H_2SO_4	% SO_3
0	1,000	0,9	0,7	34	1,308	40,2	32,8
1	1,007	1,9	1,5	35	1,320	41,6	33,9
2	1,014	2,8	2,3	36	1,332	43,0	35,1
3	1,022	3,8	3,1	37	1,345	44,4	36,2
4	1,029	4,8	3,9	38	1,357	45,5	37,2
5	1,037	5,8	4,7	39	1,370	46,9	38,3
6	1,045	6,8	5,6	40	1,383	48,3	39,5
7	1,052	7,8	6,4	41	1,397	49,8	40,7
8	1,060	8,8	7,2	42	1,410	51,2	41,8
9	1,067	9,8	8,0	43	1,424	52,8	42,9
10	1,075	10,8	8,8	44	1,438	54,0	44,1
11	1,083	11,9	9,7	45	1,453	55,4	45,2
12	1,091	13,0	10,6	46	1,468	56,9	46,4
13	1,100	14,1	11,5	47	1,483	58,3	47,6
14	1,108	15,2	12,4	48	1,498	59,6	48,7
15	1,116	16,2	13,2	49	1,514	61,0	49,8
16	1,125	17,3	14,1	50	1,530	62,5	51,0
17	1,134	18,5	15,1	51	1,540	64,0	52,2
18	1,142	19,6	16,0	52	1,563	65,5	53,5
19	1,152	20,8	17,0	53	1,580	67,0	54,9
20	1,162	22,2	18,0	54	1,597	68,6	56,0
21	1,171	23,3	19,0	55	1,615	70,0	57,1
22	1,180	24,5	20,0	56	1,634	71,6	58,4
23	1,190	25,8	21,1	57	1,652	73,2	59,7
24	1,200	27,1	22,1	58	1,671	74,7	61,0
25	1,210	28,4	23,2	59	1,691	76,4	62,4
26	1,220	29,6	24,2	60	1,711	78,1	63,8
27	1,231	31,0	25,3	61	1,732	79,9	65,2
28	1,241	32,2	26,3	62	1,753	81,7	66,7
29	1,252	33,4	27,3	63	1,774	84,1	68,7
30	1,263	34,7	28,3	64	1,796	86,5	70,6
31	1,274	36,0	29,4	65	1,819	89,7	73,2
32	1,285	37,4	30,5	66	1,842	100,0	81,6
33	1,297	38,8	31,7				

Tabelle von Lunge und Isler.
Die SG. sind bezogen auf H_2O von 4° und luftleeren Raum.

SG.	° Baumé	% SO_3	% H_2SO_4	SG.	° Baumé	% SO_3	% H_2SO_4
1,000	0	0,07	0,09	1,275	31,1	29,62	36,29
1,005	0,7	0,68	0,83	1,280	31,5	30,10	36,87
1,010	1,4	1,28	1,57	1,285	32,0	30,57	37,45
1,015	2,1	1,88	2,30	1,290	32,4	31,04	38,03
1,020	2,7	2,47	3,03	1,295	32,8	31,52	38,61
1,025	3,4	3,07	3,76	1,300	33,3	31,99	39,19
1,030	4,1	3,67	4,49	1,305	33,7	32,46	39,77
1,035	4,7	4,27	5,23	1,310	34,2	32,94	40,35
1,040	5,4	4,87	5,96	1,315	34,6	33,41	40,93
1,045	6,0	5,45	6,67	1,320	35,0	33,88	41,50
1,050	6,7	6,02	7,37	1,325	35,4	34,35	42,08
1,055	7,4	6,59	8,07	1,330	35,8	34,80	42,66
1,060	8,0	7,16	8,77	1,335	36,6	35,27	43,20
1,065	8,7	7,73	9,47	1,340	36,2	35,71	43,74
1,070	9,4	8,32	10,19	1,345	37,0	36,14	44,28
1,075	10,0	8,90	10,90	1,350	37,4	36,58	44,82
1,080	10,6	9,47	11,60	1,355	37,8	37,02	45,35
1,085	11,2	10,04	12,30	1,360	38,2	37,45	45,88
1,090	11,9	10,60	12,99	1,365	38,6	37,89	46,41
1,095	12,4	11,16	13,67	1,370	39,0	38,32	46,94
1,100	13,0	11,71	14,35	1,375	39,4	38,75	47,47
1,105	13,6	12,27	15,03	1,380	39,8	39,18	48,00
1,110	14,2	12,82	15,71	1,385	40,1	39,62	48,53
1,115	14,9	13,36	16,36	1,390	40,5	40,05	49,06
1,120	15,4	13,89	17,01	1,395	40,8	40,48	49,59
1,125	16,0	14,42	17,66	1,400	41,2	40,91	50,11
1,130	16,5	14,95	18,31	1,405	41,6	41,33	50,63
1,135	17,1	15,48	18,96	1,410	42,0	41,76	51,15
1,140	17,7	16,01	19,61	1,415	42,3	42,17	51,66
1,145	18,3	16,54	20,26	1,420	42,7	42,57	52,15
1,150	18,8	17,07	20,91	1,425	43,1	42,96	52,63
1,155	19,3	17,59	21,55	1,430	43,4	43,36	53,11
1,160	19,8	18,11	22,19	1,435	43,8	43,75	53,59
1,165	20,3	18,64	22,83	1,440	44,1	44,14	54,07
1,170	20,9	19,16	23,47	1,445	44,4	44,53	54,55
1,175	21,4	19,69	24,12	1,450	44,8	44,92	55,03
1,180	22,0	20,21	24,76	1,455	45,1	45,31	55,50
1,185	22,5	20,73	25,40	1,460	45,4	45,69	55,97
1,190	23,0	21,26	26,04	1,465	45,8	46,07	56,43
1,195	23,5	21,78	26,68	1,470	46,1	46,45	56,90
1,200	24,0	22,30	27,32	1,475	46,4	46,83	57,37
1,205	24,5	22,82	27,95	1,480	46,8	47,21	57,83
1,210	25,0	23,33	28,58	1,485	47,1	47,57	58,28
1,215	25,5	23,84	29,21	1,490	47,4	47,95	58,74
1,220	26,0	24,36	29,84	1,495	47,8	48,34	59,22
1,225	26,4	24,88	30,48	1,500	48,1	48,73	59,70
1,230	26,9	25,39	31,11	1,505	48,4	49,12	60,18
1,235	27,4	25,88	31,70	1,510	48,7	49,51	60,65
1,240	27,9	26,35	32,28	1,515	49,0	49,89	61,12
1,245	28,4	26,83	32,86	1,520	49,4	50,28	61,59
1,250	28,8	27,29	33,43	1,525	49,7	50,66	62,06
1,255	29,3	27,76	34,00	1,530	50,0	51,04	62,53
1,260	29,7	28,22	34,57	1,535	50,3	51,43	63,00
1,265	30,2	28,69	35,14	1,540	50,6	51,78	63,43
1,270	30,6	29,15	35,71	1,545	50,9	52,12	63,85

SG.	⁰ Baumé	% SO_3	% H_2SO_4	SG.	⁰ Baumé	% SO_3	% H_2SO_4
1,550	51,2	52,46	64,26	1,760	62,3	67,30	82,44
1,555	51,5	52,79	64,67	1,765	62,5	67,65	82,88
1,560	51,8	53,12	65,08	1,770	62,8	68,02	83,32
1,565	52,1	53,46	65,49	1,775	63,0	68,49	83,90
1,570	52,4	53,80	65,90	1,780	63,2	68,98	84,50
1,575	52,7	54,13	66,30	1,785	63,5	69,47	85,10
1,580	53,0	54,46	66,71	1,790	63,7	69,96	85,70
1,585	53,3	54,80	67,13	1,795	64,0	70,45	86,30
1,590	53,6	55,18	67,59	1,800	64,2	70,94	86,90
1,595	53,9	55,55	68,05	1,805	64,4	71,50	87,60
1,600	54,1	55,93	68,51	1,810	64,6	72,08	88,30
1,605	54,4	56,30	68,97	1,815	64,8	72,69	89,05
1,610	54,7	56,68	69,43	1,820	65,0	73,51	90,05
1,615	55,0	57,05	69,89	1,821	—	73,63	90,20
1,620	55,2	57,40	70,32	1,822	65,1	73,80	90,40
1,625	55,5	57,75	70,74	1,823	—	73,96	90,60
1,630	55,8	58,09	71,16	1,824	65,2	74,12	90,80
1,635	56,0	58,43	71,57	1,825	—	74,29	91,00
1,640	56,3	58,77	71,99	1,826	65,3	74,49	91,25
1,645	56,6	59,10	72,40	1,827	—	74,69	91,50
1,650	56,9	59,45	72,82	1,828	65,4	74,86	91,70
1,655	57,1	59,78	73,23	1,829	—	75,03	91,90
1,660	57,4	60,11	73,64	1,830	—	75,19	92,10
1,665	57,7	60,46	74,07	1,831	65,5	75,35	92,30
1,670	57,9	60,82	74,51	1,832	—	75,53	92,52
1,675	58,2	61,20	74,97	1,833	65,6	75,72	92,75
1,680	58,4	61,57	75,42	1,834	—	75,96	93,05
1,685	58,7	61,93	75,86	1,835	65,7	76,27	93,43
1,690	58,9	62,29	76,30	1,836	—	76,57	93,80
1,695	59,2	62,64	76,73	1,837	—	76,90	94,20
1,700	59,5	63,00	77,17	1,838	65,8	77,23	94,60
1,705	59,7	63,35	77,60	1,839	—	77.55	95,00
1,710	60,0	63,70	78,04	1,840	65,9	78,04	95,60
1,715	60,2	64,07	78,48	1,8405	—	78,33	95,95
1,720	60,4	64,43	78,92	1,8415	—	79,19	97,00
1,725	60,6	64,78	79,36	1,8410	—	79,76	97,70
1,730	60,9	65,14	79,80	1,8415	—	80,16	98,20
1,735	61,1	65,50	80,24	1,8400	—	80,57	98,70
1,740	61,4	65,86	80,68	1,8400	—	80,98	99,20
1,745	61,6	66,22	81,12	1,8395	—	81,18	99,45
1,750	61,8	66,58	81,56	1,8390	—	81,39	99,70
1,755	62,1	66,94	82,00	1,8385	—	81,59	99,95

Volumengewicht höchst konz. H_2SO_4 bei 15⁰. Nach Lunge und Naef.

% H_2SO_4	Vol.-Gew.	⁰ B.	% H_2SO_4	Vol.-Gew.	⁰ B.
90	1,8185	65,1	* 95,97	1,8406	
* 90,20	1,8195		96	1,8406	66
91	1,8241	65,4	97	1,8410	
* 91,48	1,8271		* 97,70	1,8413	
92	1,8294	65,6	98	1,8412	
* 92,83	1,8334		* 98,39	1,8406	
93	1,8339	65,8	* 98,66	1,8409	
94	1,8372	65,9	99	1,8403	
* 94,84	1,8387		* 99,47	1,8395	
95	1,8390	66,0	* 100,00	1,8384	

Die mit * bezeichneten Werthe sind direkt beobachtet, die andern interpolirt. Die Beobachtungen wurden mit chemisch reiner Säure ausgeführt, bei H_2SO_4 des Handels sind die SG. der höchsten Konzentrationen höher.

Mendelejeff (O. 1887. 1. 273) hat eine mathematisch-physikalische Untersuchung über die SG. der Schwefelsäurelsgn. geliefert.

In neuester Zeit hat Richmond (Journ. Soc. Chem. Ind. 9. 479) eine sehr umfangreiche Tabelle berechnet, die auf 15° bezogen für das SG. 1,8384 (100%) bis 1,8432 (97,5%) und 1,8203 (89,97%) gilt, und um je eine Einheit der 4. Dezimale fortschreitet.

Eine Tabelle über die Sied. von H_2SO_4 verschiedener Konzentrationen hat Lunge (B. 11. 370) auf Grund älterer Angaben von Dalton berechnet; er findet für

% H_2SO_4	Sied.	% H_2SO_4	Sied.
5	101,0°	70	170,0°
10	102,0	72	174,5
15	103,5	74	180,5
20	105,0	76	189,0
25	106,5	78	199,0
30	108,0	80	207,0
35	110,0	82	218,5
40	114,0	84	227,0
45	118,5	86	238,5
50	124,0	88	251,5
53	128,5	90	262,5
56	133,0	91	268,0
60	141,5	92	274,5
62,5	147,0	93	281,5
65	153,5	94	288,5
67,5	161,0	95	295,0

Leitungsfähigkeit verd. H_2SO_4 für den elektrischen Strom nach Kohlrausch und Nippoldt (P. A. 138. 280. 370; vergl. Kohlrausch das. 159. 233. [2]; 17. 69) und nach Grotzian (P. A. 151. 378; vergl. Paalzow das. 134. 618):

SG. bei 18,5°	% H_2SO_4	Widerstand bei 22° Hg = 1	Leitungsfähigkeit bei 22° Hg = 1	Zunahme der Leitungsfähigkeit für 1° in Prozenten der L. bei 22°
1,0504	8,3	34330	0,000028960	0,653
1,0989	14,2	18946	52781	0,646
1,1434	20,2	14990	66710	0,799
1,2045	28,0	13133	76145	1,317
1,2631	35,2	13132	76148	1,259
1,3163	41,5	14286	69997	1,410
1,3597	46,0	15762	63444	1,674
1,3994	50,4	17726	56416	1,582
1,4482	55,2	20796	48091	1,417
1,5026	60,3	25574	39102	1,794

Vergl. auch Arrhenius (J. **1885**. 265) und Kohlrausch (P. A. [2] 26. 161).

Ueber Wärmeleitungsvermögen s. Beetz, P. A. [2] **7**. 435 und Weber (A. B. **1885**. 809; J. **1885**. 121).

H_2SO_4 ist eine sehr starke Säure, verdrängt infolge ihres hohen Sied. die flüchtigen anorganischen Säuren leicht; in hoher T. wird sie von den nicht flüchtigen Säuren, wie Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure verdrängt. Ihre Avidität ist nach Thomsen (Therm. Unters. Bd. 1. 166) für NaOH = 0,49, für MgO = 0,70, für CuO = 0,80, wenn HCl = 1 ist. Mit Metallen, wie Zn, Fe, entwickelt verd. H_2SO_4 H, konz. H_2SO_4 dagegen mit denselben, wie auch andern Metallen, Cu, Hg, Ag SO_2, wobei man annehmen kann, dass intermediär auch H entsteht, aber im Momente des Freiwerdens reduzirend auf H_2SO_4 wirkt nach: $H_2SO_4 + H_2 = 2H_2O + SO_2$. Dass diese Annahme in hohem Grade wahrscheinlich ist, beweist der Umstand, dass mitunter die Reduktion noch weiter geht und H_2S gebildet wird nach: $H_2SO_4 + 4H_2 = 4H_2O + H_2S$.

Für Zn in der Form von Zinkamalgam hat Walz (Am. Chem. N. S. **1**. 242) dies besonders nachgewiesen; zuerst entsteht bei Anwendung einer Säure von SG. 1,840 H, bald aber reichlich H_2S neben SO_2, infolge dessen kommt es in der Flüss. zur Ausscheidung von S, nebenher entsteht auch festes wasserfreies $ZnSO_4$. Wenn diese Reaktion eine gewisse Zeit angedauert hat, entsteht nur SO_2. Durch elementaren H findet Reduktion von H_2SO_4 zu SO_2 bei 160° statt, und nimmt mit steigender T. auch die Energie der Reaktion zu (Warner, Ch. N. **28**. 13).

Die Elektrolyse verd. H_2SO_4 mit einem Gehalte von 1,075 bis 1,100% gibt am + Pole erhebliche Mengen von O_3 (16 bis 17% des entwickelten O) und dabei findet sich in der Flüss. eine oxydirend wirkende Substanz, wahrscheinlich Berthelot's Ueberschwefelsäure S_2O_7 (Mac Leod, Ch. N. **53**. 306). Bourgoin (C. r. **70**. 191 und Bl. [2] **12**. 433) folgert aus seinen Versuchen über Elektrolyse verd. H_2SO_4, dass in wässeriger Lsg. stets das Hexahydrat $S(OH)_6$ vorhanden ist. Bei der Elektrolyse konz. H_2SO_4 entsteht nach Geuther (A. **109**. 129) am + Pole O, am — Pole S und H.

Beim Vergasen zerfällt H_2SO_4 in SO_3 und H_2O; durch Diffusion lassen sich aus dem Gemenge beträchtliche Mengen von Anhydrid isoliren (Wanklyn und Robinson, Lond. Roy. Soc. **12**. 507); in Weissglühhitze tritt Zerfall in SO_2, O, H_2O ein (Gay-Lussac, Deville und Debray, C. r. **51**. 822); nach Redwood (Pharm. J. Trans. [2] 5. 601) soll schon bei der Dest. aus einer Platinretorte SO_2 auftreten.

Dampfförmige H_2SO_4 wird durch H in Glühhitze je nach der Menge desselben zu SO_2, S oder H_2S reduzirt (Fourcroy, Thénard). Durch Kohle erfolgt Bildung von SO_2 schon zwischen 100 und 150° nach: $2H_2SO_4 + C = 2H_2O + 2SO_2 + CO_2$; in Glühhitze entstehen S, H, CO und CO_2. S gibt beim Erhitzen H_2O und SO_2 nach: $2H_2SO_4 + S = 2H_2O + 3SO_2$ (Vogel).

Gewöhnlicher P entzündet sich im Dampfe von H_2SO_4 und scheidet S ab; amorpher P wirkt erst beim Erhitzen ein unter Bildung von SO_2 und H_3PO_4 (Pelouze); im geschlossenen Rohre bei 200° gibt

auch gewöhnlicher P SO_2 neben H_4PO_3 (Oppenheim, Bl. [2] 1. 163). Durch H_3P erfolgt bei gewöhnlicher T. Bildung von SO_2, S und H_3PO_4 (Rose, P. A. 24. 139). PCl_5 bildet $POCl_3$ und SO_3 (Gerhardt und Chiozza, C. r. 36. 1050).

Die physiologischen Wirkungen der konz. H_2SO_4 lassen ausser den ausserordentlich heftigen Aetzwirkungen auf die Schleimhäute des Mundes, Rachens und der Cardia auch eine spezifisch giftige Wirkung auf das Blut erkennen (Starkow, Virch. Arch. 52. 464).

Die H_2SO_4 ist eine zweibasische Säure, enthält somit 2 OH-Gruppen; der hiernach verbleibende Rest SO_2 kann von $\overset{II}{S}$ oder $\overset{VI}{S}$ abgeleitet werden. Da bei der Einwirkung auf organische Substanzen stets die Gruppe SO_3H für H eintritt, so wird der H_2SO_4 wohl allgemein die Konstitution $HO.\overset{VI}{S}O_2.OH$ zugeschrieben, nach der ein HO direkt am S sitzt. Eine theoretisch mögliche symmetrisch gebildete Säure $\overset{VI}{S}O_2{<}^{-OH}_{-OH}$ oder $\overset{II}{S}{<}^{-O-OH}_{-O-OH}$ ist noch nicht bekannt. Von Salzen (Sulfaten) sind zwei Reihen: R_2SO_4 neutrale Salze und $RHSO_4$ saure Salze bekannt; doch sind auch sogen. übersaure Salze, Molekularverbindungen von sauren Salzen mit freier Säure bekannt; überdies basische sowie viele Doppelsalze.

Erkennung. H_2SO_4 und ihre Salze werden durch lösl. Ba- und Pb-Salze gefällt; die weissen Niederschläge sind auch beim Kochen in verd. Mineralsäuren unlösl. $BaSO_4$ wird durch Kochen mit Na_2CO_3 nicht aufgeschlossen. $PbSO_4$ wird durch Kochen mit Na_2CO_3 in Na_2SO_4 und $PbCO_3$, durch Schmelzen mit Na_2CO_3 auf Kohle in Pb, PbO, $NaCO_3$ und Na_2S zerlegt; die Reaktionsprodukte sind an der Bildung des duktilen Metallkorns, des gelben Beschlages, sowie der Heparprobe (schwarzer Fleck auf einem blanken Ag-Stück) kenntlich; $PbSO_4$ ist in basisch weinsaurem Ammoniak lösl., daraus wieder fällbar durch Alk. Von allen andern Säuren verhält sich nur Selensäure (vergl. diese) ähnlich; doch wird H_2SO_4 weder in freier Form, noch als Sulfat durch SO_2 verändert, während aus Selensäure Se als rother Niederschlag gefällt wird.

Anwendung. H_2SO_4 dient hauptsächlich zur Darstellung von Na_2SO_4 und HCl in der Sodafabrikation, zur Bereitung von Superphosphat und andern künstlichen Dungmitteln, ausserdem zur Darstellung von H, O, P, J, Br, SO_2, HNO_3, H_3PO_4, CO_2, vielen organischen Säuren, vielen Sulfaten, in der Metallurgie bei Darstellung von Cu, Co, Ni, Pt, Ag, zur Scheidung von Ag und Au, beim Verzinnen, Verzinken, Vergolden, Versilbern, zu galvanischen Elementen, zur Darstellung von Aethern, Estern, Nitrobenzol, Nitroglycerin, Nitrocellulose, Pergamentpapier, Traubenzucker, bei Verarbeitung von Mineralölen, Erdöl, Erdwachs, Seifenwässern, zur Zerstörung vegetabilischer Fasern in Wolle, in Gerberei, Färberei, Zeugdruckerei, zum Trocknen von Gasen, als Arzneimittel etc.

Schwefelsäuredihydrat.

Tetrahydroxylschwefelsäure.

H_4SO_5 oder $H_2SO_4 + H_2O$ oder $SO(OH)_4$; Konstitutionsformel: $\overset{VI}{S}$ mit —OH, —OH, =O, —OH, —OH

MG. 115,78; 100 Thle. enthalten 84,48 Monohydrat und 15,52 H_2O oder 68,97 SO_3 und 31,03 H_2O.

Dieses Hydrat bildet sich durch Zusatz von etwas H_2O zu H_2SO_4 und Abkühlen, wobei Kryst. erfolgt; durch Abgiessen des flüssig gebliebenen Restes, und Absaugen der Mutterlauge durch poröse Thonplatten können grosse glänzende sechsseitige Säulen erhalten werden (Marignac, A. ch. [3] **39.** 184. Berthelot, C. r. **78.** 716). Durch Auskrystallisiren von H_4SO_5 werden häufig im Winter Säureballons gesprengt. S. 8,5° Marignac (l. c.), 8,0 Jacquelain, 7,5° Pierre und Puchot (A. ch. [5] **2.** 164).

Die flüss. Säure zeigt die Erscheinung der Ueberschmelzung. SG. für flüss. H_4SO_5 bei 0° = 1,7585 Jacquelain, 1,784 Wackenroder, 1,792 Bineau; für festes H_4SO_5 bei 0° = 1,951 Bineau.

Die Bildungswärme findet Berthelot (l. c.) für

H_2SO_4 flüss. + H_2O flüss. = H_4SO_5 flüss. = + 3,06 Cal.
„ fest + „ fest = „ fest = + 3,75 „

und stimmt dies mit den Angaben Thomsen's (Thermochem. Unters. Bd. **3.** 57) überein; er gibt nämlich: $(SO^4H^2, H^2O) = + 6379$ cal.

Berthelot (l. c.) und Mendelejeff (O. I. 273) folgern, letzterer aus den sogen. Differentialquotienten $\frac{dp}{ds}$, d. i. der Zunahme des SG. mit wachsendem Prozentgehalt an H_2O, dass es wirklich höhere Hydrate als wahre chemische Verbindungen gibt, indess Thomsen (l. c.) aus der Wärmeentwickelung, die beim Mischen von H_2SO_4 mit 1 bis 20 Mol. H_2O nachweisbar ist, nicht die geringste Andeutung für die Existenz solcher Hydrate abzuleiten vermag.

Die Schmelzwärme für H_4SO_5 findet Berthelot (l. c.) = + 1,84 Cal.; die Lösungswärme von H_4SO_5 fest = + 3,56, von H_4SO_5 flüss. = + 5,40 Cal. Nach Pierre und Puchot (C. r. **78.** 940) geben 3 Thle. kryst. H_4SO_5 mit 8 Thln. Schnee eine T.-Erniedrigung auf —26,25°, während gleiche Mengen flüss. Dihydrats nur —19,5° geben.

Die Dampfspannung ist nach Regnault (A. ch. [3] **15.** 173) für 0° bis 50° sehr gering und ändert sich fast nicht (0,1 bis 0,6 mm); für höhere T. hat Tate (Phil. Mag. [4] **26.** SO_2) eine Tabelle ausgearbeitet, nach der die Tensionen rasch wachsen; dieselbe beträgt bei 143,3° = 54,6, bei 176,6° = 254,0, bei 198,9° = 585,2, bei 204,5° = 711,1 mm Hg.

Die Molekularrotation der H_2SO_4 vermindert sich nach Perkin (Chem. Soc. J. **49.** 777; B. **1886.** 809. Ref.) beim Mischen mit H_2O um

so viel wie bei der Vereinigung der Fettsäureanhydride mit H_2O, was auf die Bildung von $SO(OH)_4$ hindeutet.

Bei 205° bis 210° tritt Zerfall in H_2SO_4 und H_2O ein (Graham).

Schwefelsäuretrihydrat.

Perhydroxylschwefelsäure.

H_6SO_6 oder $H_2SO_4 + 2H_2O$; Konstitutionsformel: $\overset{VI}{S}(OH)_6$; MG. 133,74.

Entsteht durch Mischen von H_2SO_4 mit 2 Mol. H_2O; es tritt dabei nach Ure die grösste Kontraktion ein (von 100 auf 92,14 Vol.). SG. 1,6746 bei 0° Jacquelain, 1,665 bei 0° Bineau.

Sied. liegt zwischen 163° und 170° (Liebig). Bei der Elektrolyse verd. H_2SO_4 findet in der positiven Zelle Konz. und Bildung von $S(OH)_6$ statt (Bourgoin, C. r. **70**. 191).

Die Bildungswärme, d. i. nach Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. 3. 57) die Wärme, die durch Mischen von H_2SO_4 und $2H_2O$ frei wird, = 3939 cal.

Ausser den drei beschriebenen Hydraten nimmt Mendelejeff (l. c.) noch als wahrscheinlich an $H_2SO_4 + 6H_2O$ und $H_2SO_4 + (100 \text{ bis } 200) H_2O$.

Dischwefelsäure.

Pyroschwefelsäure, Doppelschwefelsäure.

$H_2S_2O_7$; Konstitutionsformel: $\begin{matrix} SO_2-OH \\ \quad =O \\ SO_2-OH \end{matrix}$; 100 Thle. enthalten 36,00 S; 1,12 H, 62,88 O.

Ueber Geschichtliches vergl. bei Schwefelsäure (H_2SO_4).

Entsteht durch direkte Vereinigung von SO_3 und H_2SO_4 nach:

$$SO_3 + SO_2(OH)_2 = \begin{matrix} SO_2-OH \\ \quad =O \\ SO_2-OH \end{matrix}$$

jedoch ist der Vorgang jedenfalls kein ganz einfacher Prozess. Alle Methoden, die bei SO_3 für die Bildung und Darstellung dieses Körpers angegeben sind, liefern $H_2S_2O_7$, wenn man das SO_3 in H_2SO_4 eintreten lässt. Die gegenwärtig fast monopolisirende Fabrikation von $H_2S_2O_7$ auf den böhmischen Werken von Starke, die zu ihrer Darstellung Vitriolschiefer verarbeiten, konnte durch das von Cl. Winkler (vergl. oben) vorgeschlagene Verfahren, SO_3 darzustellen, nicht beeinträchtigt werden, da die Platinröhren, in denen die Bildung von SO_3 aus SO_2 und O vorgenommen wurde, durch den As_2O_3-Gehalt der SO_2 rasch zerstört werden. Versuche im Grossen ergaben, dass von den in der H_2SO_4 enthaltenen 91,83 % SO_3 73,7 % in Form rauchender $H_2S_2O_7$ erhalten werden konnten (D. Ind. Ztg. **1877**. 405).

Gehalt der rauchenden Schwefelsäure an SO_3 nach Gnehm.

Durch Titriren gefunden	Das Vitriolöl enthält Prozente		Durch Titriren gefunden	Das Vitriolöl enthält Prozente	
SO_3	H_2SO_4	SO_3	SO_3	H_2SO_4	SO_3
81,6326	100	0	91,0000	49	51
81,8163	99	1	91,1836	48	52
82,0000	98	2	91,3673	47	53
82,1836	97	3	91,5510	46	54
82,3674	96	4	91,7346	45	55
82,5510	95	5	91,9183	44	56
82,7346	94	6	92,1020	43	57
82,9183	93	7	92,2857	42	58
83,1020	92	8	92,4093	41	59
83,2857	91	9	92,6530	40	60
83,4693	90	10	92,8367	39	61
83,6530	89	11	93,0204	38	62
83,8367	88	12	93,2040	37	63
84,0204	87	13	93,3877	36	64
84,2040	86	14	93,5714	35	65
84,3877	84	15	93,7551	34	66
84,5714	83	16	93,9387	33	67
84,7551	82	17	94,1224	32	68
84,9387	81	18	94,3061	31	69
85,1224	80	19	94,4897	30	70
85,3061	89	20	94,6734	29	71
85,4897	78	21	94,8571	28	72
85,6734	77	22	95,0408	27	73
85,8571	75	23	95,2244	26	74
86,0408	76	24	95,4081	25	75
86,2244	75	25	95,5918	24	76
86,4081	74	26	95,7755	23	77
86,5918	73	27	95,9591	22	78
86,7755	72	28	96,1428	21	79
86,9591	71	29	96,3265	20	80
87,1428	70	30	96,5102	19	81
87,3265	69	31	96,6938	18	82
87,5102	68	32	96,8775	17	83
87,6938	67	33	97,0612	16	84
87,8775	66	34	97,2448	15	85
88,0612	65	35	97,4285	14	86
88,2448	64	36	97,6122	13	87
88,4285	63	37	97,7959	12	88
88,6122	62	38	97,9795	11	89
88,7959	61	39	98,1632	10	90
88,9795	60	40	98,3469	9	91
89,1632	59	41	98,5306	8	92
89,3469	58	42	98,7142	7	93
89,5306	57	43	98,8979	6	94
89,7142	56	44	99,0816	5	95
89,8979	55	45	99,2653	4	96
90,0816	54	46	99,4489	3	97
90,2653	53	47	99,6326	2	98
90,4489	52	48	99,8163	1	99
90,6326	51	49	100	0	100
90,8163	50	50			

Das sogen. Vitriolöl (Oleum) des Handels ist eine dickliche, ölartige, äusserst stark ätzende Flüss., raucht an der Luft, ist durch zerstörte organische Substanz zumeist gelb bis braun gefärbt; SG. variirt sehr mit dem Gehalte an SO_3, beträgt gewöhnlich 1,854; Gehalt an SO_3 ca. 10 % (Wittstein). Beim Erwärmen verflüchtigt sich SO_3 und H_2SO_4 bleibt als höher siedend zurück, ein Verfahren, das auch zur Darstellung von SO_3 benutzt werden kann. Durch Krystallisiren bei Winterkälte bildet $H_2S_2O_7$ grosse Krystalle, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren S. = 35° zeigen (Marignac, A. ch. [3] 39. 184). Aus mit SO_3 gesättigtem H_2SO_4 sollen nach Jacquelain (A. ch. [3] 30. 343) und Wackenroder (A. P. [2] 87. 267) dünne Prismen von $4SO_3$, $3H_2O$ entstehen, S. = 26° (Jacquelain), 10° (Wackenroder); Schultz-Sellak (Bl. [2] 15. 46) konnte dieselben nicht erhalten.

Die Konstitution ist offenbar die oben angegebene; hierbei bleibt es indess unentschieden, welche OH-Gruppe der H_2SO_4 an der Anhydridbildung Antheil nimmt; theoretisch sind für $\overset{II}{S}$ vier Möglichkeiten, für $\overset{VI}{S}$ nur eine vorhanden.

Man kennt zwei Reihen Salze: saure von der Formel HRS_2O_7 (K) und neutrale $R_2S_2O_7$ (K, Na, Ba, Ag) (Schultz-Sellak, Bl. [2] 15. 46).

Rauchende Schwefelsäure dient hauptsächlich zum Lösen von Indigo, zum Reinigen von Ozokerit, zur Darstellung von Sulfosäuren etc.

Schwefelheptoxyd.

S_2O_7.

Diese von Berthelot (C. r. 86. 20) entdeckte und Ueberschwefelsäure genannte Verbindung entsteht im wasserfreien Zustande, wenn dunkle elektrische Entladungen mit starker Spannung auf ein Gemenge gleicher Vol. von völlig trockenem SO_2 und O einwirken. In Lsg. entsteht S_2O_7 durch Elektrolyse konz. H_2SO_4, und ist in solcher Form mit H_2O_2 und „Antozon“ verwechselt worden. Es bildet sich ferner bei vorsichtigem Mischen von H_2O_2 mit konz. oder mit weniger als 0,5 Mol. H_2O (1 Aeq. Berthelot) verd. H_2SO_4; verdünntere H_2SO_4 reagirt nicht auf H_2O_2; diese Reaktion ist immer nur eine partielle.

Wasserfreies S_2O_7 ist eine zähe Flüss., die bei 0° kryst., mitunter Körner, mitunter dünne, biegsame, mehrere Centimeter lange Nadeln oder glänzende Schuppen bildet; sie gleicht dem SO_3, bildet aber viel feinere, weniger lange und breite Nadeln und ist opak; besitzt beträchtliche Dampftension und sublimirt leicht. Spuren von H_2O, NHO_3, $SO_3H(NO_2)$, Salzen aus dem Glase beeinträchtigen die Kryst., haben aber keinen Einfluss auf die Zusammensetzung. Die Analyse ergibt, dass von $2SO_2$ (4 Vol.) + $2O_2$ (4 Vol.) = S_2O_7 + O (1 Vol.) 1/8 des ursprünglichen Vol. unverbunden bleibt; auch durch Oxydation titrirter $SnCl_2$-Lsg. und Bestimmung des unoxydirt gebliebenen Theiles derselben wurde die gleiche Zusammensetzung gefunden.

Bei 0° ist S_2O_7 mehrere Tage haltbar, nach 14 Tagen beginnt die Zersetzung spontan; die Lsg. in H_2O zerfällt sehr rasch; die Lsg. von

S_2O_7 in konz. H_2SO_4 ist beständiger, aber nach 6 Wochen auch völlig zersetzt; beim Erhitzen tritt momentan Zerfall in SO_3 und O ein; an der Luft stösst es dicke Dämpfe aus, und mit der Feuchtigkeit der Luft entsteht H_2SO_4; mit Platinschwarz entwickelt sich reichlich O; mit SO_2 entsteht SO_3 nach: $S_2O_7 + SO_2 = 3SO_3$; in konz. H_2SO_4 gelöst bildet es mit SO_2 Dithionsäure-Anhydrid nach: $S_2O_7 + 2SO_2 = 2SO_3 + S_2O_5$. Mit H_2O findet Lsg. und Entwickelung von O unter Aufbrausen statt; es oxydirt KJ, $FeSO_4$, H_2SO_3, $SnCl_2$; doch ist die Wirkung schwächer als die des Cl und O_3; As_2O_3, Oxalsäure werden nicht oxydirt, auch aus CrO_3 keine Ueberchromsäure gebildet (Unterschied von H_2O_2). Die meiste Aehnlichkeit hat S_2O_7 mit den im Sauerstoffgehalt gleichen Säuren von Cl, J, Mn, Cr, Ru.

In einer spätern Mittheilung (C. r. **86**. 71) gibt Berthelot an, dass nie mehr O als $^1/_{12}$ des Gewichtes der H_2SO_4, in der S_2O_7 gelöst wird, entsteht; es entspricht dies 0,005 aktivem O für 1 ccm. Die Bildungswärme findet Berthelot (C. r. **90**. 331) für

$$2SO_3 + O = - 13{,}8 \text{ Cal.}$$
$$S_2 + O_7 = + 126{,}6 \text{ Cal.}$$
$$2SO_2 \text{ (gelöst)} + O_3 = + 50{,}6 \text{ Cal.}$$

Richarz (B. **21**. 1669; P. A. [2] **31**. 923) wollte gefunden haben, dass, im Widerspruche zu Berthelot's Angaben, S_2O_7 im Stande sei, Oxalsäure zu CO_2, N zu N_2O_3 zu oxydiren, was von Traube (B. **22**. 1518 und 1528) als unrichtig nachgewiesen wurde.

Die bei längerer Dauer des Versuches nachweisbare Bildung von CO_2 aus Oxalsäure erfolgt nicht durch S_2O_7, sondern durch das bei seiner Zersetzung mit H_2O sich bildende H_2O_2; Oxydation von H_2O durch S_2O_7 gibt Traube nicht zu, sondern nur Bildung von H_2O_2 in Folge des Zerfalles des S_2O_7. As_2O_3 wird nach Traube in der That oxydirt, Cr_2O_3-Salze dagegen nicht; im Gegentheil wird CrO_3 zu Cr_2O_3 reduzirt; $KMnO_4$ wird nicht verändert; Platinmohr und -Draht zersetzen S_2O_7 unter Entwickelung von O, jedoch nur bei Gegenwart von Säuren. Mit Rücksicht darauf, dass S_2O_7 mitunter sogar reduzirend wirkt, betrachtet Traube es als ein indifferentes Oxyd, was schon vor ihm von Mendelejeff (B. **15**. 242) vermuthet worden war, gibt ihm die Formel $SO_2(O_2)$ und nennt es Schwefelholoxyd oder Sulfurylhyperoxyd, Berthelot's S_2O_7 könnte eine Mol.-Verbindung $SO_4 + SO_3$ sein; die Reaktionen mit H_2O und PbO_2 sieht Traube als einfachen Platzwechsel der betreffenden Gruppen an und schreibt:

$$SO_2(O_2) + 2H.OH = SO_2(OH)_2 + H_2(O_2)$$
$$SO_2(O_2) + PbO_2 = SO_2(PbO_2) + O_2$$

In einer späteren Mittheilung (B. **24**. 1764) zeigt Traube den Weg, um Sulfurylholoxyd von der 40% H_2SO_4, in welcher es gebildet wird zu trennen; durch Verdünnen der Lsg. mit dem zwei- bis vierfachen Vol. H_2O und Zusatz von frisch bereitetem $Ba_3P_2O_8$ gelingt es, das SO_4 in H_3PO_4 in Lsg. zu bringen, und damit war auch durch Bestimmung des abspaltbaren O, sowie des übrig bleibenden SO_3 die Möglichkeit gegeben, die Zusammensetzung zu ermitteln.

Da in der Mehrzahl der Bestimmungen das Verhältniss von O zu SO_3 gleich 1 : 5 gefunden wurde, sah Traube seine Formel SO_4,

und damit die Natur von SO_4 als Superoxyd bewiesen an. Berthelot (C. r. **112**. 1481) glaubte sodann durch Neutralisiren der Lsg. von S_2O_7 in H_2SO_4 mit $Ba(OH)_2$ oder KOH Salze des S_2O_7 darstellen zu können; doch gelang die Isolirung derselben nicht, da nach: $K_2S_2O_8 + H_2O = K_2SO_2 + H_2SO_4 + O$ beim Erhitzen rasch H_2SO_4 und O entstanden; die Löslichkeit des Baryumpersulfates und seine Trennung von unlösl. $BaSO_4$ wurde jedoch festgestellt. Weniger durch eine ziemlich ungenaue Arbeit von Douglas-Carnegie (Ch. N. **64**. 158) als durch die geradezu Ausschlag gebende Darstellung einer Reihe von Salzen, die Hugh Marshall (Soc. **59**. 771) gelang, ist nunmehr als bewiesen anzusehen, dass die Formel Berthelot's S_2O_7 richtig ist, und dass in diesem Körper das Anhydrid einer neuen Säure HSO_4 gefunden ist. In dem als Ueberschwefelsäure zu bezeichnenden Hydrate muss S mit einer dem Cl in $HClO_4$ analogen Werthigkeit = 7, somit unpaar, angenommen werden. Die von Traube dagegen erhobenen Einwände (B. **25**. 95) sind in keiner Richtung beweisend, da sie nur Wiederholungen früherer Versuche enthalten.

Ueberschwefelsäure.

Perschwefelsäure.

HSO_4.

Bisher ist nur eine Anzahl von Salzen dieser Säure durch Hugh Marshall (l. c.) dargestellt worden.

KSO_4 entsteht durch Elektrolyse einer gesättigten Lsg. von $KHSO_4$ bei Anwendung des Stromes von 3 bis 3,5 Ampères und unter Abkühlung der Anode. Weisser, kryst. Niederschlag, der durch ein durchlöchertes Platinblech und Aufsaugen der anhängenden Flüss. von der Mutterlauge befreit wird; durch Eintragen in heisses H_2O bis zur Sättigung und rasches Abkühlen kann das Salz umkryst. werden, ohne dass namhafte Zersetzung eintritt; beim längern Erhitzen ist die Zersetzung stärker. Die Kryst. sind kleine Säulen; bei langsamer Abkühlung entstehen grosse tafelförmige, warscheinlich trikline Kryst. Die Zusammensetzung wurde durch Bestimmung des beim Glühen entstehenden K_2SO_4 und Auffangen des freiwerdenden O in $FeSO_4$ zu KSO_4 oder $K_2S_2O_8$ gefunden. Der Leitungsfähigkeit nach ist es KSO_4, da $\Delta = 15,7$ gefunden ist, entsprechend $\Delta = 15$ für $KClO_4$. 100 Thle. H_2O von 0° lösen 1,77 Thle. KSO_4. Die wässerige Lsg. zersetzt sich in der Kälte nur langsam, enthält kein H_2O_2, und bleibt selbst mit Zn in Berührung wochenlang unverändert. Das Kaliumsalz scheint das schwerstlösl. zu sein. Mit Metallsalzen gibt es keine Niederschläge; mit $AgNO_3$ entsteht nach einiger Zeit Ag_2O_2 nach: $2AgSO_4 + 2H_2O = Ag_2O_2 + 2H_2SO_4$; Fehling'sche Lsg. gibt einen röthlichen Niederschlag, MnO- und CoO-Salze geben MnO_2 und Co_2O_3, $FeSO_4$ wird schnell oxydirt, KJ bei gewöhnlicher T. langsam, bei höherer T. rasch zersetzt; organische Farbstoffe werden langsam gebleicht, Papier und Zeugstoffe zerfallen, K_4FeCy_6 wird rasch zu $K_6Fe_2Cy_{12}$; Alk. wird in der Kälte langsam, in der Wärme rasch zu Aldehyd oxydirt. Das trockene Salz beginnt bei 100° sich zu zersetzen; bei 250° ist der Zerfall noch nicht beendet.

Geschmack kühlend, salzartig mit eigenthümlichem Nachgeschmack; geruchlos; nach einiger Zeit ist in verschlossenen Gefässen ein von Ozon verschiedener Geruch wahrnehmbar.

NH_4SO_4 gleicht dem KSO_4; das in H_2O lösl. Bariumsalz ist: $Ba(SO_4)_2 + 4H_2O$, das Bleisalz $Pb(SO_4)_2 + 2$ oder $3H_2O$.

Thionsäuren.

Unter diesem Namen werden die in ihrer Konstitution sich sehr nahe stehenden Säuren Dithionsäure $H_2S_2O_6$, Trithionsäure $H_2S_3O_6$, Tetrathionsäure $H_2S_4O_6$ und Pentathionsäure $H_2S_5O_6$ zusammengefasst.

Dithionsäure.

Unterschwefelsäure.

$H_2S_2O_6$; Konstitutionsformel: $HO.SO_2 - SO_2.OH$; MG. 161,72.

$H_2S_2O_6$ ist nur in der Form einer wässerigen Lsg. der Säure und in der Form von Salzen bekannt; das reine Hydrat, wie auch das ihm entsprechende Anhydrid existiren nicht.

Die Darstellung der Säure geht von der Bildung des Mangan-, resp. Bariumsalzes aus, die nach: $MnO_2 + 2SO_2 = MnS_2O_6$ und $MnS_2O_6 + Ba(OH)_2 = Mn(OH)_2 + BaS_2O_6$ entstehen.

Auf diesem Wege wurde $H_2S_2O_6$ durch Welter und Gay-Lussac (A. ch. **10**. 312) 1819 zuerst dargestellt. Man leitet SO_2 zu in H_2O vertheiltem, fein geriebenem MnO_2 und hält die T. niedrig, da nach Spring und Bourgeois (Bl. de l'acad. roy. de Belg. [2] **45**. 151) mit der Energie der Reaktion, somit der Feinheit des MnO_2 und dem Steigen der T. die Menge der nach: $MnO_2 + SO_2 = MnSO_4$ sich bildenden H_2SO_4 wächst; das Verhältniss von gebildeter H_2SO_4 zu $H_2S_2O_6$ kann bis 9 : 1 betragen. Spring und Bourgeois suchen dies dadurch zu erklären, dass sie die Bildung von $H_2S_2O_6$ aus dem nur in niedriger T. existenzfähigen, leicht zersetzlichen H_2SO_3, die Bildung von $\overset{II}{R}SO_4$ aus dem in höherer T. entstehenden SO_2 annehmen; die beiden Prozesse wären hiernach: $2H_2SO_3 + MnO_2 = MnS_2O_6 + H_2O$ und $SO_2 + MnO_2 = MnSO_4$.

$H_2S_2O_6$ bildet sich auch durch Einwirkung von $KMnO_4$ auf SO_2 (Heeren, Peau de St. Gilles, A. ch. [3] **55**. 374; Buignet, J. Pharm. [3] **36**. 122; Fordos und Gelis, ib. [3] **36**. 113), auf $R_2S_2O_3$ (Peau de St. Gilles, l. c.), auf $R_2S_3O_6$ (Fordos und Gelis, l. c.). Bei der Oxydation wässeriger Lsg. von SO_2 oder $(NH_4)HSO_3$ bei langem Aufbewahren in öfters geöffneter Flaschen (Jacquelain, A. ch. [3] **21**. 110; Rochleder, A. W. **22**. 280).

Die Alkalisalze der $H_2S_2O_6$ entstehen nach Hauer (J. pr. **80**. 229) durch Kochen von MnO_2 mit Sulfiten direkt; gleichzeitig entstehendes Sulfat kann durch Kryst. getrennt werden. Eisenoxydsulfit, erhalten durch Einleiten von SO_2 zu in H_2O suspendirtem $Fe_2(OH)_6$ setzt sich von selbst um nach: $Fe_2(SO_3)_3 = FeSO_3 + FeS_2O_6$ (Gélis, A. ch. [3] **65**. 222). Auch beim Auflösen von Se in wässerigen Lsgn. von Sulfiten (Rathke und Zschiesche, J. gr. **92**. 141); dabei er-

folgt die Bildung beim Zerfalle der zuerst entstandenen Selentrithionsäure nach: $K_2S_2SeO_6 = Se + K_2S_2O_6$ (Rathke, J. pr. **97**. 56).

Aus dem Baryumsalze entsteht durch genaue Zersetzung mit verd. H_2SO_4 unlösl. $BaSO_4$ und freie $H_2S_2O_6$, die bei gewöhnlicher T. unter der Luftpumpe bis SG. = 1,347 konz. werden kann; darüber hinaus oder in höherer T. zerfällt die Lsg. nach: $H_2S_2O_6 = H_2SO_4 + SO_2$ unter Entwickelung von SO_2.

Durch Oxydationsmittel, wie auch allmählich durch den O der Luft, wird die wässerige Lsg. der Säure zu H_2SO_4 oxydirt; die Salze sind in fester Form beständig.

Durch Natriumamalgam werden die Dithionate in Sulfite übergeführt nach: $K_2S_2O_6 + Na_2 = 2KNaSO_3$ (Spring, Bl. de l'acad. roy. de Belg. [2] **45**. 151); in gleicher Weise durch Zn und Cl, auch bei 0°; Spaltung in H_2SO_3 und H_2SO_4 erfolgt nicht (Otto, A. **147**. 187).

Die Bildungswärme ist nach Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. 2. 261) für $(2SO_2, O, aq) = +68920$ cal., $(2SO_2, aq, O) = +53520$ cal., $(S_2, O_2, aq) = +211080$ cal.

Für die letztere Reaktion findet Berthelot (C. r. **108**. 773) + 103,4 Cal. Die bei Bildung von H_2SO_4 frei werdende Wärme ist nach Thomsen (l. c. 262) 73740 cal.

Die Konstitution wird nach Mendelejeff (B. 3. 871) analog der Oxalsäure $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$ zu $\begin{matrix} \overset{II}{SO_2}-OH \\ | \\ SO_2-OH \end{matrix}$ angenommen. Michaelis (A. **170**. 37) betrachtet sie als ein Derivat von $\overset{IV}{S}$ und schreibt die Formel

$$\begin{matrix} O-\overset{IV}{S}\begin{smallmatrix}-OH \\ =O\end{smallmatrix} \\ | \\ O-S\begin{smallmatrix}=O \\ -OH\end{smallmatrix} \end{matrix}$$

ebenso Spring (B. **1873**. 1108).

Da Salze mit zwei verschiedenen einwerthigen Metallen, wie K und Na, nicht darstellbar sind, so betrachtet Kolbe (J. pr. **19**. 484) die Säure als $SO_2.OH$, und nimmt den S darin fünfwerthig an.

Obwohl eine zweibasische Säure, bildet $H_2S_2O_6$ keine sauren Salze; alle durch Sättigen der Säure mit den Basen oder durch Zersetzung des BaS_2O_6 mit Sulfaten dargestellten Salze, auch Doppelsalze, sind in H_2O lösl.; beim Erhitzen, viele schon bei 100°, entwickeln sie SO_2, der Rückstand ist Sulfat; durch Oxydation gehen sie ganz in Sulfate über; mit Säuren entwickeln die Lsgn. SO_2 erst beim Kochen, die festen Salze mit H_2SO_4 schon bei gewöhnlicher T. Mit PCl_5 geben sie $SOCl_2$ und $POCl_3$ (Kraut, A. **118**. 95).

Trithionsäure.

$H_2S_3O_6$; Konstitutionsformel: $S\begin{smallmatrix}-SO_2.OH \\ -SO_2.OH\end{smallmatrix}$; MG. 193,70.

Auch diese Säure ist nur in der Form einer wässerigen Lsg. der freien Säure und in Form von Salzen bekannt; das reine Hydrat und das Anhydrid sind unbekannt.

Das Kaliumsalz wurde durch Digestion einer Lsg. von $KHSO_3$ mit Schwefelblumen bei 50 bis 60° erhalten (Langlois, C. r. **10**. 461); daneben bildete sich etwas K_2SO_4, das durch Umkrystallisiren getrennt werden konnte. Da nach Plessy (J. pr. **33**. 348) Trithionat auch aus SO_2 und Thiosulfat entsteht, so kann die Bildung ausgedrückt werden durch die Formeln $6KHSO_3 + S_2 = 2K_2S_3O_6 + K_2S_2O_3 + 3H_2O$ und $2K_2S_2O_3 + 3SO_2 = 2K_2S_3O_6 + S$. Aus der Einwirkung von mit SO_2 gesättigter $KHSO_3$-Lsg. und S auf einander entstehen Trithionat und S; das Sulfat verdankt seine Entstehung nur einer nebenher gehenden Oxydation des Sulfits.

Durch Kryst. der gemischten Lsgn. von $KHSO_3$ und $K_2S_2O_3$ (Rathke, J. pr. **95**. 1); auch durch freiwillige Zersetzung von $KHSO_3$ nach: $10KHSO_3 = 5K_2SO_4 + H_2S_3O_6 + 2S + 4H_2O$ (Saintpierre. C. r. **62**. 632); durch Zerfall von ZnS_2O_3 nach: $2ZnS_2O_3 = ZnS + ZnS_3O_6$ (Fordos und Gelis; C. r. **16**. 1070), von $H_2S_4O_6$ und $H_2S_5O_6$.

Nach Chancel und Diacon (J. pr. **90**. 35) entsteht $H_2S_3O_6$ durch Einwirkung von SO_2 auf ein Gemisch von Hydrosulfit und Sulfid nach: $4KHSO_3 + K_2S + 4SO_2 = 3K_2S_3O_6 + 2H_2O$.

Auch durch Einwirkung von J auf ein Gemenge von Sulfit und Thiosulfat bildet sich $H_2S_3O_6$ nach: $Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3 + J_2 = 2NaJ + Na_2S_3O_6$.

Einfach und zweifach Chlorschwefel geben mit Sulfit gleichfalls $H_2S_3O_6$ nach: $2K_2SO_3 + S_2Cl_2 = K_2S_3O_6 + 2KCl + S$ und $2K_2SO_3 + SCl_2 = K_2S_3O_6 + 2KCl$ (Spring, B. **6**. 1108).

Aus der Lsg. von $K_2S_3O_6$ kann durch Kieselfluorwasserstoff (Kessler, P. A. **74**. 250) oder Ueberchlorsäure (Langlois l. c.) das K gefällt, und dadurch eine Lsg. der freien $H_2S_3O_6$ erhalten werden; diese ist wenig beständig, lässt sich selbst in niedriger T. im Vakuum nicht konz., sondern zerfällt in SO_2, S und H_2SO_4. Während die Salze durch Chlorsäure und Jodsäure nicht verändert werden, wird die freie Säure durch dieselben heftig angegriffen; H_2SO_4 zersetzt ebenso heftig auch die Salze (Langlois und Kessler).

Gegenwart anderer Säuren macht die Lsg. von $H_2S_2O_6$ haltbarer (Fordos und Gelis, A. ch. [3] **28**. 451). $CuSO_4$ zersetzt sie beim Kochen vollständig unter Abscheidung von CuS; $Hg_2(NO_3)_2$ gibt HgS; $HgCl_2$ eine weisse Fällung, aus HgS und $HgCl_2$ bestehend; $AgNO_3$ gibt einen sich rasch schwärzenden weissen Niederschlag.

Durch KOH entstehen Sulfit und Thiosulfat nach: $2K_2S_3O_6 + 6KOH = 4K_2SO_3 + K_2S_2O_3 + 3H_2O$ (Fordos und Gélis, A. ch. **28**. 451). Durch Natriumamalgam tritt der gleiche Zerfall ein: $KO_3S.S.SO_3K + Na_2 = KO_3SNa + NaS.SO_3K$ (Spring, B. **7**. 1157). Mit K_2S entsteht Thiosulfat: $K_2S_3O_6 + K_2S = 2K_2S_2O_3$ (Chancel und Diacon).

Die Bildungswärme findet Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. 2. 265) für $(S_3, O_5, aq) = +201760$ cal., Berthelot (C. r. **108**. 773) $= +105{,}7$ Cal.

Die Konstitution ist nach Mendelejeff (B. 3. 871) $\overset{\text{II}}{\text{S}}\begin{matrix}-SO_2.OH\\-SO_2.OH\end{matrix}$;

nach Michaelis (A. **170**. 31) $\overset{\text{II}}{\text{S}}\begin{matrix}-O-\overset{\text{IV}}{SO}.OH\\-O-SO.OH\end{matrix}$. Die Salze sind mit Ausnahme des Kaliumsalzes wenig untersucht: K-, Ba-, Sr-, Ca-, Mg-, Al-, Ur-, Pb-, Zn-, Co-, Ni-, Cu-Salze sind in H_2O lösl., Hg_2O-, HgO- und Ag-Salze sind schwer löslich.

Tetrathionsäure.

$$H_2S_4O_6;\ \text{Konstitutionsformel:}\ \begin{array}{l} S.SO_2.OH \\ | \\ S.SO_2.OH \end{array};\ \text{MG. } 225{,}68.$$

Diese Säure ist nur als Hydrat in wässeriger Lsg. und in Form von Salzen bekannt; das reine Hydrat und das Anhydrid sind unbekannt; die wässerige Lsg. von $H_2S_4O_6$ ist ziemlich beständig.

Das Natriumsalz wurde von Fordos und Gélis (C. r. **15**. 920) bei der Einwirkung von J auf Natriumthiosulfat erhalten nach: $2Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ$. Das Bleisalz entsteht durch Oxydation von Bleithiosulfat mit Bleisuperoxyd und H_2SO_4 nach: $PbS_2O_3 + PbO_2 + 2H_2SO_4 = PbS_4O_6 + 2PbSO_4 + 2H_2O$ (Chancel und Diacon, J. pr. **90**. 55); hierbei wird PbS_4O_6 als lösl. Körper erhalten, der durch Filtriren vom $PbSO_4$ getrennt werden kann und durch Zersetzen mit H_2SO_4 freie $H_2S_4O_6$ in wässeriger Lsg. liefert; H_2S soll zur Zerlegung des PbS_4O_6 nicht angewendet werden, da sich aus PbS und $H_2S_4O_6$ SO_2 entwickelt und bei der Einwirkung des SO_2 auf H_2S Pentathionsäure entsteht, wodurch eine Verunreinigung der $H_2S_4O_6$ veranlasst wird. Statt PbO_2 und H_2SO_4 können auch Ferrisalze, Kupferoxydsalze, Kaliumpermanganat, Natriumhypochlorit, Kaliumchlorat und H_2SO_4 als Oxydationsmittel für Thiosulfate dienen (Fordos und Gélis l. c.; Spring und Levy, Bl. de l'acad. roy. de Belg. **42**. 103).

In der Flüss., die durch Einwirkung von H_2S und SO_2 auf einander in wässeriger Lsg. entsteht, der sogen. Wackenroder'schen Lsg., findet sich neben Pentathionsäure auch Tetrathionsäure, die nach Curtius und Henkel (J. pr. **37**. 137) durch vollständiges Neutralisiren als neutrales Salz, durch Neutralisation zur Hälfte als saures Salz von relativ grosser Beständigkeit erhalten werden kann. Die Lsg. der freien Säure lässt sich auf dem Wasserbade, schliesslich im Vakuum konz., ist geruchlos, von stark saurem Geschmack, kann in verd. Form gekocht werden, ohne sich zu zersetzen; in konz. Form gibt sie H_2SO_4, SO_2 und S. Durch HCl oder H_2SO_4 in der Kälte unveränderlich, gibt sie mit HCl in der Wärme H_2S; Oxydationsmittel verwandeln sie auch in verd. Lsg. in H_2SO_4; durch Natriumamalgam wird sie in Thiosulfat verwandelt nach: $KO_3S{-}S{-}S{-}SO_3K + Na_2 = 2KO_3S_2Na$ (Spring, Bl. de l'acad. roy. de Belg. [2] **45**. Nr. 5).

Ebenso wirkt Kaliumamalgam; im Ueberschusse angewendet, bildet sich auch etwas Sulfid; durch KOH wird Sulfit und Thiosulfat gebildet (Lewes, Ch. N. **45**. 184).

K_2S gibt unter Abscheidung von S $K_2S_2O_3$; $CuSO_4$ beim Kochen kein CuS; Kupferoxydsalz langsam schon bei gewöhnlicher T., rasch beim Kochen Cu_2S (Chancel und Diacon); von der $H_2S_5O_6$ unterscheidet sich $H_2S_4O_6$ dadurch, dass sie nach dem Uebersättigen mit NH_3 in der Kälte durch H_2S nicht zersetzt, auch durch $AgNO_3$ und NH_3 oder $HgCy_2$ und NH_3 nicht gefällt wird (Kessler).

Die Bildungswärme ist nach Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. 2. 264) für $(S_4, O_5, aq) = +192430$ cal., $(2SO_2, O, S_2, aq) = +50270$ cal., $(2SO_2, aq, O, S_2) = +34870$ cal., $(2S_2O_2, aq, O) = +53490$ cal.

Berthelot (C. r. **108**. 773) hat für (S_4, O_5, aq) gefunden + 102,6 Cal.

Die Konstitution ist nach Mendelejeff (B. 3. 871) $\begin{array}{l}\overset{II}{S}.SO_2.OH\\ |\\ S.SO_2.OH\end{array}$;

nach Michaelis (A. **170**. 31) $\begin{array}{l}\overset{II}{S}-O-\overset{IV}{S}O.OH\\ |\\ S-O-SO.OH\end{array}$. Die Salze sind grösstentheils in H_2O lösl.; beständiger als die Pentathionate; durch Zusatz von Alk. zu der Lsg. in H_2O können sie zumeist kryst. erhalten werden.

Pentathionsäure.

$H_2S_5O_6$; Konstitutionsformel: $\overset{II}{S}\begin{array}{l}-S.SO_2.OH\\ -S.SO_2.OH\end{array}$; MG. 257,66.

Wie von den andern Thionsäuren ist auch von $H_2S_5O_6$ nur die wässerige Lsg. der Säure und eine Anzahl von Salzen bekannt, das reine Hydrat sowie das Anhydrid dagegen nicht.

In wässeriger Lsg. wurde die Säure zuerst von Wackenroder (A. **60**. 189) durch gegenseitige Zersetzung von H_2S und SO_2 erhalten nach: $5H_2S + 5SO_2 = H_2S_5O_6 + 4H_2O + 5S$. Die völlig trockenen Gase wirken nicht auf einander (Cluzel-Schmid, Z. **11**. 50); die Bildung eines sauren Produktes aus feuchten Gasen hatten schon Dalton (1812), auch Thomson (Ann. Phil. **12**. 441) wahrgenommen. Hierbei findet aber die Bildung mehrerer Thionsäuren statt. Debus (Ch. N. **57**. 87) hat Tri-, Tetra- und Pentathionsäure, Curtius und Henkel (J. pr. **37**. 137) haben Tetra- und Pentathionsäure nachgewiesen; Sobrero und Selmi (A. ch. [3] **28**. 210) haben neben $H_2S_5O_6$ auch $H_2S_4O_6$, $H_2S_2O_3$ und H_2SO_4 gefunden. Lewes (Soc. **39**. 68) hat gezeigt, dass durch Neutralisiren der Säuren zur Hälfte und Eindampfen im Vakuum zuerst $BaS_4O_5 + 3H_2O$, sodann aus der Mutterlauge ein Gemenge von Tetra- und Pentathionat, zuletzt nur Pentathionat kryst. Spring (Bl. de l'ac. roy de Belg. [2], **45**. 5) hat neuerer Zeit die Existenz der Penthationsäure überhaupt bestritten, indem die Reaktion zwischen SO_2 und H_2S nach ihm verläuft nach:

$$\text{I.}\quad SO_2 + H_2O + S = HS.SO_2.OH \text{ Thioschwefelsäure}$$

$$\text{II.}\quad SO_2 + 2HS.SO_2.OH = \underbrace{H_2SO_2}_{\text{Hydroschwefl. Säure}} + \underbrace{HO.SO_2.S.S.SO_2.OH}_{\text{Tetrathionsäure}}$$

Dagegen hat Debus (Ch. N. **57**. 87) auf die leichte Zersetzlichkeit der $H_2S_5O_6$ hingewiesen, wodurch es sich erklärt, dass mitunter auch keine $H_2S_5O_6$ gefunden werden kann; die Reaktionen, um die es sich handelt, sind folgende:

$$H_2S_5O_6 = H_2S_4O_6 + S$$
$$2H_2S_4O_6 = H_2S_3O_6 + H_2S_5O_6$$
$$2H_2S_3O_6 = H_2S_4O_6 + H_2SO_4 + SO_2$$
$$3H_2S_3O_6 = H_2S_5O_6 + 2H_2SO_4 + 2SO_2$$

Die Existenz der $H_2S_5O_6$ wurde direkt nachgewiesen durch Takamatsu und W. Smith (Ch. N. **41**. 290), die Wackenroder'sche Lsg.

mit $Hg(CN)_2$ nach: $H_2S_5O_6 + Hg(CN)_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + HgS + 2HCN + S_2$ zersetzten, und das Atomverhältniss des in H_2SO_4, HgS und im freien Zustand vorhandenen S bestimmten; sie fanden 2,01:1:2,08, statt 2:1:2; für $H_2S_4O_6$ müsste das Verhältniss 2:1:1 sein. Auch durch eine Synthese der $H_2S_5O_6$ nach: $3PbS_2O_3 + 2HJ + 2J_2 = H_2S_5O_6 + 3PbJ_2 + SO_3$ konnten sie die Existenz der Säure beweisen.

Curtius (J. pr. [2], **24**. 225) hat als weitern Beweis für die Existenz der Säure krystallisirte, unverändert sich haltende, saure Salze mit Zn, Mn und Di dargestellt; ebenso wurde das neutrale $K_2S_5O_6$ von Shaw (Ch. N. **47**. 303) in gut ausgebildeten Kryst. erhalten, und bei der Analyse das Verhältniss K_2 zu S_5 festgestellt; dasselbe Kaliumsalz erhielt Debus (Ch. N. **47**. 303) durch Umkrystallisiren aus saurer Lsg. in zolllangen Kryst. Die Entgegnung Spring's (A. **213**. 329), dass unter fünfzig Analysen nur zwei das richtige Verhältniss von S zu den andern Elementen ergeben haben, sowie seine Ansicht, Pentathionsäure sei eine Lsg. von mehr oder wenig S in $H_2S_4O_6$, scheinen hienach von zweifelhaftem Werthe zu sein.

Andere Bildungsweisen der $H_2S_5O_6$ sind: Einwirkung von H_2O auf Chlorschwefel nach: $5S_2Cl_2 + 6H_2O = 5S + 10HCl + H_2S_5O_6$ (Fordos und Gelis, Plessy, C. r. **21**. 473 und A. ch. [3] **20**. 162); beim Auflösen von Zn in wässeriger Lsg. von SO_2 (Riesler-Beunat, P. A. **116**. 470); beim Durchleiten von Wasser- und Schwefeldampf durch eine rothglühende Röhre in geringer Menge (Gripon, C. r. **56**. 1137); beim Ueberleiten von Wasserdampf über schmelzenden S (Myers, J. pr. **108**. 23); Zersetzung von PbS_2O_3 durch H_2S (Persoz, P. A. **124**. 257), von Thiosulfaten mit Mineralwässern (Chancel und Diacon, J. pr. **90**. 55).

Zur Darstellung der freien Säure sättigt man H_2O mit SO_2, hierauf mit H_2S, und wiederholt dies mehrmals; durch Filtriren kann man nur den zusammengeballten S, nicht aber den fein vertheilten in Suspension befindlichen entfernen. Dies gelingt beim Absättigen der Säure mit $BaCO_3$, wobei das niederfallende $BaSO_4$ (H_2SO_4 entstanden durch Oxydation der SO_2 an der Luft) den fein vertheilten S mitreisst (Kessler, P. A. **74**. 249). Die Lsg. der Säure kann auf dem Wasserbade bis zum SG. = 1,25 — 1,30 eingedampft werden, ohne sich zu zersetzen, durch weiteres Eindampfen im Vakuum kann SG. = 1,60 erreicht werden und entsprechen diesen Dichten folgende Gehalte an $H_2S_5O_6$

SG. = 1,2334	32,1 %	$H_2S_5O_6$
„ = 1,3196	41,8	„
„ = 1,4735	56,0	„
„ = 1,5062	59,6	„ (Kessler l. c.).

Die Lsg. der $H_2S_5O_6$ ist bei gewöhnlicher T. haltbar; beim Erhitzen gibt die konz. Lsg. H_2S und SO_2 neben H_2SO_4 und S (Wackenroder l. c.); H_3P und H_2S zersetzen sie nicht, SO_2 nur wenn konz. (Wackenroder); H_2S scheidet S ab (Chancel und Diacon); verd. HCl und H_2SO_4 sind ohne Wirkung, konz. H_2SO_4 zersetzt sie; Oxydationsmittel führen sie in H_2SO_4 über (Wackenroder), Cl entwickelt H_2S und scheidet S ab (Kessler); KOH bildet Thiosulfat, Sulfit und S, Kaliumamalgam bildet Thiosulfat, resp. Sulfid (Lewes, Ch. N. **45**. 184). Beim Kochen mit metallischem Fe bilden sich H_2S, $FeSO_4$ und FeS_2O_3,

mit Cu CuS, SO_2 und H_2SO_4 (Wackenroder). $Hg_2(NO_3)_2$ gibt einen gelben, beim Kochen und am Lichte schwarz werdenden Niederschlag; bei Ueberschuss von Quecksilberoxydsalz ist die Fällung weiss, unveränderlich. $Hg(NO_3)_2$, $HgCl_2$, $HgCy_2$ fällen weisse bis gelbliche, beim Kochen schwarz werdende Niederschläge (Wackenroder, Kessler); $AgNO_3$ gibt gelbe, bald schwarz werdende Fällung.

Die Bildungswärme ist nach Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. 2. 265) für (S_5, O_5, aq) = +183110 cal. Berthelot (C. r. **108**. 773) gibt +107,9 Cal.

Die Konstitution ist nach Mendelejeff (B. 3. 871)

$$\overset{II}{S}\begin{matrix}-S.SO_2.OH\\-S.SO_2.OH\end{matrix};\ \text{nach Michaelis (A. 170. 31)}$$

$$\overset{II}{S}\begin{matrix}-S.O.\overset{IV}{SO}.OH\\-S.O.SO.OH\end{matrix}.$$

Sie gibt neutrale und saure Salze.

Die Salze sind leicht zersetzlich, desshalb schwierig in fester Form zu erhalten, das Baryumsalz kann kryst. erhalten werden (Lenoir, A. **62**. 253, auch Fordos und Gelis); die meisten spalten leicht S ab und gehen in $R_2S_4O_6$ und $R_2S_3O_6$ über; das Ammoniumsalz wird durch H_2S unter Abscheidung von S zersetzt, durch $SnCl_2$ chokoladebraun, durch $HgCy_2$ schwarz (HgS), durch $AgNO_3$ braun, dann schwarz (Ag_2S) gefällt (Kessler).

Schwefel und Chlor.

Es existiren drei Verbindungen der beiden Elemente mit einander: Einfach-Chlorschwefel S_2Cl_2, Zweifach-Chlorschwefel SCl_2 und Vierfach-Chlorschwefel SCl_4; die beiden letzteren sind nur in niedriger T. existenzfähig.

Einfach-Chlorschwefel.

Schwefelmonochlorid, Schwefelchlorür, Schwefelsulfochlorid, Halbchlorschwefel, Chloridsulfid, Sulfothionchlorür.

S_2Cl_2; Konstitutionsformel Cl—S—S—Cl; MG. 134,70; 100 Thle. enthalten 47,48 S, 52,52 Cl.

Geschichtliches. Scheele gab 1774 an, dass Cl den S nicht verändere, Hagemann bewies 1782 das Gegentheil, und erkannte den entstehenden Körper als „eine wahre Schwefelauflsg. in dephlogistisirter Salzsäure"; 1804 stellte Thomson das Chlorür neuerlich dar, gab aber dessen Bestandtheile sehr unrichtig an. Erst Davy und Buchholz unterschieden 1810 die Verbindungen von Cl mit S genauer (Kopp. Gesch. Bd. 3. 365).

Bildung. Entsteht durch direkte Vereinigung von S und Cl, lässt sich aber zum Unterschiede von den chlorreicheren Verbindungen

durch Dest. gewinnen und reinigen, da es sehr beständig ist. Es entsteht auch aus Cl und Schwefelmetallen, beim Destilliren von S mit Zinnchlorür, Quecksilberchlorid (Berzelius), aus Jodtrichlorid und Schwefelkohlenstoff (Weber, P. A. **128**. 559), aus PCl_5 und S (Goldschmidt, Ch. C. **1881**. 489), aus PCl_5 und Schwefelmetallen, bei Zersetzung von Phosphorsulfochlorid durch Hitze oder Cl (Baudrimont und Chevrier), bei Zersetzung von Thionylchlorid durch Schwefelphosphor (Carius, A. **106**. 331).

Darstellung. Man leitet trockenes Cl zu geschmolzenem S und kondensirt die sich als Gas bildende Verbindung durch Abkühlen; zur völligen Reinigung ist wiederholte Rektifikation unter Zusatz von etwas S erforderlich, bis Sied. 139° ist.

Eigenschaften. Gelbrothe Flüss.; SG. bei 0° = 1,7055, bei 16,7° = 1,685 (Kopp); 1,6826 (Fawsitt, J. Chem. Soc. Ind. **5**. 638). Sied. 136° unter 758 mm (Chevrier, C. r. **63**. 1003 und **64**. 302); 136,5 bis 137,0° (unkorr.) (Hübner und Guerout, Z. [2] **6**. 455); 138° (Dumas, A. ch. **49**. 204); 138 bis 139° (Carius, A. **106**. 291); 136° (Fawsitt l. c.). Geruch eigenthümlich stechend, die Dämpfe wirken reizend auf die Schleimhäute; Geschmack sauer und bitter; D. = 4,77 (Marchand), 4,70 (Dumas), ber. 4,67 für S_2Cl_2. 1 Vol. S_2Cl_2 bei 0° erfüllt bei t° den Raum $1 + 0{,}0009591\,t - 0{,}000000038185\,t^2 + 0{,}0000000073186\,t^3$ (Kopp). Brechungsvermögen siehe bei Costa (G. **20**. 367).

Lösl. in CS_2 und Benzol; durch H_2O, Alk. Ae. wird es zersetzt; raucht an feuchter Luft, indem durch Zersetzung HCl entsteht. Löst bei gewöhnlicher T. 66,74% S, in höherer noch mehr; beim Abkühlen der Lsg. scheidet sich S in grossen Kryst. aus (H. Rose); löst auch Cl (vergl. SCl_2 und SCl_4) Br und J; absorbirt $COCl_2$; verbindet sich mit NH_3 zu $S_2Cl_2.4NH_2$, welches an der Luft beständig, in Alk. lösl. ist, durch H_2O in S, NH_4Cl und $(NH_4)_2S_2O_3$ zerfällt (Martens, J. chim. méd. **13**. 430).

Die Bildungswärme ist nach Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. 2. 310) für $(S_2, Cl_2) = +14257$ cal.; nach Ogier (C. r. **92**. 922) +8,8 Cal. (entsprechend 17600 Einheiten nach Thomsen).

Die Konstitution ist wahrscheinlich $Cl-\overset{II}{S}-\overset{II}{S}-Cl$; will man ungleichwerthigen S annehmen, so kann auch $\overset{IV}{S}\begin{smallmatrix}-Cl\\=S\\-Cl\end{smallmatrix}$ geschrieben werden.

Mit H_2O, in welchem S_2Cl_2 als ölige Tropfen untersinkt, zerfällt es langsam in HCl, S und $H_2S_2O_3$; letztere gibt allmählich SO_2 und S (Thomson); zugleich entstehen kleine Mengen von H_2SO_4 und $H_2S_5O_6$ (Buchholz, Rose, Fordos und Gelis). Nach Carius entstehen zuerst H_2S und HCl nach: $S_2Cl_2 + 2H_2O = H_2S + 2HCl$, und aus der Wirkung dieser auf einander und auf den bei ihrer Zersetzung freiwerdenden S stammen die übrigen Verbindungen. Mit Luft oder O gemengt durch ein glühendes Rohr geleitet, gibt es SO_2, SO_3 und Cl, kein $SOCl_2$ (Carius). Durch P wird bei 40° S abgeschieden und PCl_3 gebildet (Gaultier de Claubry, A. ch. **7**. 213); nach Wöhler

und Hiller (A. 93. 274) löst S_2Cl_2 unter Erwärmung P reichlich zur blassgelben Flüss., aus der sich beim Abkühlen viel schwefelhaltiger P ausscheidet; durch Eintragen von P in erw. S_2Cl_2 erfolgt Abscheidung von S und Bildung von PCl_3 und $PSCl_3$; wird umgekehrt S_2Cl_2 auf überschüssigem geschmolzenem P getröpfelt, so entstehen PCl_3, Schwefelphosphor als gelbes Sublimat, ein Theil des P wird in amorphen umgewandelt; ist P nicht im Ueberschusse, so entstehen nur $PSCl_3$ und S (Chevrier, C. r. 64. 302). Mit PCl_3 reagirt er beim Erhitzen nach: $S_2Cl_2 + 3PCl_3 = 2PSCl_3 + PCl_5$ (Michaelis). Unter 0° abgekühltes S_2Cl_2 absorbirt 5 Mol. SO_3-Dampf, färbt sich bräunlich, weiterhin gelb; überschüssiges SO_3 kryst. unverändert aus; wenige Grade über 0°, heftig bei 10°, entwickelt sich daraus SO_2, bei Dest. entsteht $S_2O_5Cl_2$ (Rose). Dampfförmiges S_2Cl_2 mit SO_3 durch ein glühendes Rohr geleitet gibt S, SO_2, H_2S, HCl und Cl (Brault und Poggiale, J. Pharm. 21. 140). Mit Sulfaten entstehen Chlorid, SO_2 und S nach: $2S_2Cl_2 + Na_2SO_4 = SO_2Cl_2 + 2NaCl + SO_2 + S_3$ (Carius), mit SO_2Cl_2 gibt es S_2OCl_4 (Ogier, Bl. [2] 37. 293). H_2S gibt mit S_2Cl_2 HCl und S (Rose); HJ gibt HCl, J, Jodschwefel und H_2S (Hautefeuille, Bl. [2] 7. 198). Durch Metalle erfolgt Abscheidung von S und Bildung von Metallchloriden um so leichter, je flüchtiger diese sind; Na, Mg wirken selbst beim Sied. nicht ein, Al bei gelindem Erhitzen sehr lebhaft (Baudrimont). As erh. sich mit S_2Cl_2, gibt As_2S_3 und $AsCl_3$; Sb wird zu $SbCl_5$ (Wöhler); Sn geht in $SnCl_4$ (Wöhler, Baudrimont) über; Zn, Fe, Ni, Cu werden nur langsam angegriffen (Wöhler), Hg liefert Hg_2Cl_2 oder $HgCl_2$ und S (Baudrimont); As_2S_2, As_2S_3, Sb_2S_3 werden in Chlorüre verwandelt, SnS_2 wird nur in der Wärme angegriffen, ebenso HgS.

Auf sauerstoffhaltige organische Substanzen wirkt S_2Cl_2 unter Abscheidung von S und Bildung von Chlorverbindungen, auch Schwefelverbindungen, neben HCl und SO_2.

Anwendung. Eine gesättigte Lsg. von S in S_2Cl_2 dient zum Vulkanisiren des Kautschuks.

Zweifach-Chlorschwefel.

Schwefeldichlorid.

SCl_2; Konstitutionsformel $Cl—\overset{II}{S}—Cl$; MG. 102,72;
100 Thle. enthalten 31,13 S, 68,87 Cl.

Geschichtliches. Nachdem diese Verbindung von Rose (P. A. 21. 431 und 27. 107), Dumas (A. ch. 49. 204) und andern Chemikern mit nicht beweisenden Resultaten untersucht worden war, wurde die Existenz durch Hübner und Guerout (Z. [2] 6. 455), sowie durch Costa (G. 20. 367), Dalziel und Thorpe (Ch. N. 24. 159), sicher dargethan.

Zu ihrer Darstellung sättigt man S_2Cl_2 bei +6 bis +10° mit Cl und entfernt das überschüssige absorbirte Cl durch einen Strom trockenen CO_2.

Eigenschaften. Dunkelrothe Flüss. SG. 1,620 (Dumas l. c.). Die Analyse ergab S = 30,5%, Cl = 69,3 (Hübner und Guerout l. c.), ber. für SCl_2 sind 31,07% S und 68,93 Cl. Carius (A. **106**. 291) fand 31,47 S und 69,18 Cl. Die Grösse des MG. liessen Hübner und Guerout (l. c.) unentschieden. Isambert (C. r. **86**. 664) sieht SCl_2 als eine Lsg. von Cl in S_2Cl_2 an, da die Spannung des aus SCl_2 entwickeltem Cl konstant mit der Menge Cl variirt, welche S_2Cl_2 einschliesst. Neuester Zeit ist Costa (Rendiconti Acad. Lincei, 6. 408) die Bestimmung des MG. nach der Raoult'schen Methode in Benzol und Eisessig-Lsg. gelungen; die Zahlen beweisen die Formel SCl_2. Beim Erwärmen dissociirend; beginnt bei 64° zu sieden; der Sied. ist nicht konstant, sondern steigt bis zu dem des S_2Cl_2. Im geschlossenen Rohre an einem kühlen Orte haltbar, durch Erwärmen auch unter solchen Bedingungen unter Abgabe von Cl zersetzlich.

Wird S_2Cl_2 bei T. über 10° mit Cl gesättigt, so entstehen Gemenge von S_2Cl_2 und SCl_2, deren Gehalt an SCl_2 um so geringer ist, je höher die T.; bei 130° bildet sich SCl_2 überhaupt gar nicht (Michaelis, A. **170**. 1).

Mit H_2O zerfällt SCl_2 der Hauptsache nach in $H_2S_2O_3$ Thioschwefelsäure und HCl, resp. in SO_2, S und HCl. HNO_3 zersetzt es heftig unter Bildung von HCl und H_2SO_4; wässeriges NH_3 liefert N, S und NH_4Cl. Mit NH_3-Gas vereinigt es sich zu $SCl_2 . 2NH_3$ und $SCl_2 . 4NH_3$, die bei 110° zu NH_4Cl und $N_2S_3 . SCl_2$ sich zersetzen; die zweite Verbindung kryst. aus Ae., wird durch H_2O in N_2S_3, NH_4Cl, $(NH_4)_2S_2O_3$ und eine Verbindung von $N_2S_3 . SCl_2$ mit NH_3 zersetzt (Soubeiran, A. ch. **67**. 64). Metalle zersetzen SCl_2 unter Bildung von Chloriden und Sulfiden. Auf sauerstoffhaltige organische Verbindungen wirkt er energischer als S_2Cl_2.

Vierfach-Chlorschwefel.

Schwefeltetrachlorid.

SCl_4; MG. 173,46; 100 Thle. enthalten 18,44 S, 81,56 Cl.

Geschichtliches. Rose (P. A. **42**. 517) nahm die Existenz des SCl_4 an, und hielt die andern Chloride des S für Gemenge von SCl_4 und S.

Darstellung. Rein dargestellt wurde die Verbindung von Michaelis und Schifferdecker (A. **170**. 1) durch Sättigen von S_2Cl_2 mit Cl bei —20° bis —22°. Die Absorption erfolgt nur langsam.

Eigenschaften. Leicht bewegliche gelbbraune Flüss., die ausserhalb der Kältemischung unter Aufkochen sofort Cl abgibt. Mit H_2O zersetzt sich SCl_4 zu SO_2 und HCl. Mit SO_3 bilden sich Thionylchlorid, SO_2 und Cl oder Thionylchlorid und Pyrosulfurylchlorid nach:

$$SCl_4 + SO_3 = SOCl_2 + SO_2 + Cl_2$$
$$SCl_4 + 2SO_3 = SOCl_2 + S_2O_5Cl_2.$$

SO_2 wirkt nicht ein. Mit JCl_3, $SbCl_5$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, Al_2Cl_6 gibt es beständige Schwefelverbindungen (siehe diese).

SCl_4 ist theoretisch von Interesse, weil in ihm vierwerthiger S angenommen werden muss.

Schwefeloxytetrachlorid.

S_2OCl_4.

Dieser Name wird von Michaelis für $S_2O_3Cl_4$ gebraucht, könnte aber für diese Verbindung leicht in Schwefeltrioxytetrachlorid geändert werden.

Ogier (C. r. **94**. 446) hat durch Einwirkung von mit Cl gesättigtem S_2Cl_2 auf Thionylchlorid $SOCl_2$ bei 250° diese Verbindung erhalten nach: $2SOCl_2 + S_2Cl_2 + Cl_2 = 2S_2OCl_4$.

Dunkelrothe Flüss. von stärkerem Geruch als S_2Cl_2; SG. bei $0° = 1{,}656$; zersetzt sich mit H_2O unter Bildung von S, HCl, H_2SO_4 und SO_2 neben beträchtlichen Mengen von Thionsäuren; bei 100° tritt Zerfall ein nach: $4S_2OCl_4 = 2SO_2 + 5Cl_2 + 3S_2Cl_2$.

D. nach V. Meyer bei 100° 3,86 (Mittel), nach Dumas unter 10 mm Druck bei 60° 3,9; D. berechnet 3,84.

Ogier hält die Substanz für S_2O_3, in welchem an Stelle von 2O 4Cl stehen.

Schwefligsäurechlorid.

Thionylchlorür, Thionylchlorid, Chlorthionyl.

$SOCl_2$; Konstitutionsformel $\overset{IV}{SO}\genfrac{}{}{0pt}{}{-Cl}{-Cl}$; MG. 118,68; 100 Thle. enthalten 26,95 S, 13,44 O, 59,61 Cl.

Von den der Theorie nach möglichen zwei Chloriden der H_2SO_3, $SO\genfrac{}{}{0pt}{}{-OH}{-Cl}$ und $SO\genfrac{}{}{0pt}{}{-Cl}{-Cl}$ ist nur das zweite, das Thionylchlorür, bekannt. Von dem andern Chloride ist nur der Aethyläther $SO\genfrac{}{}{0pt}{}{-OC_2H_5}{-Cl}$ bekannt (Michaelis und Wagner, B. **7**. 1073).

Geschichtliches. $SOCl_2$ wurde aus SO_2 und PCl_5 von Persoz und Bloch (C. r. **28**. 86) erhalten, ohne dass jedoch die Natur des erhaltenen Körpers richtig erkannt worden wäre. Ohne die Reaktionsprodukte durch Dest. von einander zu trennen, wurde die erhaltene Substanz als schwefelsaures Phosphorsuperchlorid bezeichnet. Schiff (A. **102**. 111) zeigte, dass das Reaktionsprodukt aus zwei verschiedenen Verbindungen bestehe, und Carius (A. **106**. 303 und **111**. 93) stellte die Eigenschaften des Thionylchlorürs fest.

Bildungsweise und Darstellung. Durch Einwirkung von Cl_2O auf in S_2Cl_2 gelösten S; wegen der Heftigkeit der Reaktion, die bis zu Explosionen sich steigern kann, bei $-12°$ auszuführen (Wurtz, C. r. **62**. 460); auf in CS_2 gelösten S (Wurtz l. c.); auf CS_2 selbst (Schützenberger, C. r. **66**. 747); durch Einwirkung von PCl_5 auf

SO_2 (Schiff, A. **102**. 111); auf Sulfite, Thiosulfate (Carius; A. **106**. 303 und **111**. 93), Dithionate (Kraut), SO_2Cl_2 (Michaelis, Z. [2] 6. 460), auf viele organische Substanzen, wie Isäthionsäure, Aethylschwefelsäure, Sulfonbenzoylchlorür (Carius); aus $POCl_3$ und Sulfiten (Carius); aus PCl_3 und SO_2Cl_2 (Michaelis, B. **5**. 919); aus SCl_4 und SO_3 (Michaelis); durch spontanes Zerfallen von $S_2O_3Cl_4$ in $SO_2Cl_2 + SOCl_2$ (Michaelis und Mathias, B. **6**. 1452).

Zur Darstellung leitet man trockenes SO_2 über PCl_5 bis dieses, zuletzt unter Erwärmen, vollständig verflüssigt ist. Durch fraktionirte Dest. ist das $SOCl_2$ vom $POCl_3$ zu trennen.

Eigenschaften. Farblose bis gelbliche Flüss., raucht an der Luft, riecht erstickend und wirkt heftig auf die Schleimhäute. SG. 1,675 bei 0°. Sied. bei 78° nach Wurtz (l. c.), 82° nach Carius (l. c.). D: bei T. bis 154° = 3,95 und 3,81, berechnet 4,11 (Heumann und Köchlin, B. **1883**. 1625); bei T. des sied. S. gefunden D. = 2,65; unter Annahme des Zerfalles nach: $4SOCl_2 = 3Cl_2 + 2SO_2 + S_2Cl_2$ berechnet 2,74.

Bildungswärme nach Ogier (C. r. **94**. 82) + 40,8 Cal.; die spez. Wärme von + 17° bis + 60° = 0,242; die Verdampfungswärme für 1 g = 54,45 Cal. Zersetzt sich mit H_2O, leichter noch mit Alkalien, in SO_2 und HCl (Schiff), mit warmem H_2O entstehen auch S und H_2SO_4 (Carius); mit H_2S bilden sich S, SO_2 und HCl (Prinz, A. **223**. 371); beim Erhitzen mit PCl_3 zerfällt es nach: $SOCl_2 + 3PCl_3 = PCl_5 + POCl_3 + PSCl_3$ (Michaelis, Z. [2] 6. 460); mit P_2S_5 bei 150° entstehen S_2Cl_2 und P_2O_5 nach: $5SOCl_2 + P_2S_5 = 5S_2Cl_2 + P_2O_5$ (Carius); mit S auf 180° erh. bilden sich SO_2 und SCl_4 nach: $2SOCl_2 = SO_2 + SCl_4$ und $SCl_4 + 3S = 2S_2Cl_2$; auf organische Substanzen wirkt es ähnlich wie $POCl_3$ (Carius). Durch NH_3 entsteht nicht das zu erwartende Thionylamid $SO(NH_2)_2$, sondern N_2S_2 neben NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_3$ und Polythionaten (Michaelis, Z. [2] 6. 460; auch Schiff). Mit SCl_2 gibt es S_2OCl_4 (Ogier); mit $AgNO_3$ $SO_2(NO_2)Cl$ (Thorpe, Soc. **1882**. 297); mit gepulvertem Sb $SbCl_5$ (Heumann und Köchlin).

Chloride der Schwefelsäure.

Es sind nur die beiden Chloride des Monohydrats $SO_2{<}^{-OH}_{-Cl}$ und $SO_2{<}^{-Cl}_{-Cl}$ bekannt; von den beiden andern Hydraten dagegen keine.

Sulfurylhydroxylchlorid.

Schwefelsäureoxychlorür, Chlorsulfosäure, Monochlorschwefelsäure, Chlorwasserstoffschwefelsäure, Schwefelsäuremonochlorhydrin.

HSO_3Cl; Konstitutionsformel: $Cl.SO_2.OH$; MG. 116,23; 100 Thle. enthalten 27,52 S, 41,19 O, 0,86 H, 30,43 Cl.

Bildungsweise und Darstellung. Entsteht durch Addition von trockenem HCl zu SO_3 unter starker Wärmeentwickelung (Wil-

liamson, Lond. R. Soc. Proc. 7. 11). Das SO_3 kann auch erst intermediär gebildet werden und sofort in Reaktion treten nach: $H_2SO_4 + P_2O_5 + HCl = SO_2(OH)Cl + 2PHO_3$ (Müller, B. 6. 227). Es entsteht ferner durch Einwirkung von HCl auf Pyroschwefelsäure nach: $H_2S_2O_7 + 2HCl = H_2O + 2SO_2(OH)Cl$ (Beckurts und Otto; B. **1872**. 925); wird rauchende Säure mit 38 bis 39% SO_3, d. i. fast reine Pyrosäure, mit HCl gesättigt und dann dest., so erhält man nahezu die theoretische Ausbeute (Behrend, B. 8. 1004); auch aus Cl und feuchtem SO_2 in Rothglut bei Gegenwart von Pt (Railton).

Bei Einwirkung von PCl_5 auf H_2SO_4 nach: $H_2SO_4 + PCl_5 = SO_2(OH)Cl + POCl_3 + HCl$ (Williamson l. c.; Williams, Soc. [2] 7. 304; Michalis, Jen. Zeitft. Med. u. Naturw. 6. 235 und 292); durch nochmalige Dest. des Rohproduktes mit H_2SO_4 entsteht reines $SO_2(OH)Cl$ (Michaelis und Schifferdecker, B. 6. 997).

Aus H_2SO_4 und $POCl_3$ entsteht es neben Metaphosphorsäure nach: $2H_2SO_4 + POCl_3 = 2SO_3(OH)Cl + PHO_3 + HCl$ (Michaelis, Z. [2] 7. 149); aus H_2SO_4 und PCl_3 neben Metaphosphorsäure nach: $2H_2SO_4 + PCl_3 = SO_2(OH)Cl + SO_2 + PHO_3 + 2HCl$ (Geuther, B. 5. 925); aus H_2SO_4 und Cl oder S_2Cl_2 (Williamson); aus SO_2Cl_2 an feuchter Luft (Odling's Handbuch. 1. 171), durch wenig H_2O oder H_2SO_4 (Michaelis); aus $S_2O_3Cl_4$ und H_2SO_4, aus $S_2O_5Cl_2$ und H_2O (Billitz und Heumann, B. **1883**. 602). Zur Darstellung eignet sich besonders die Reaktion zwischen H_2SO_4 und PCl_5 oder $POCl_3$, ferner die Einwirkung von PCl_3 und Cl auf H_2SO_4 (Michaelis, A. **170**. 1; Clausnizer, B. **1878**. 2008).

Eigenschaften. Farblose, an der Luft stark rauchende, stechend riechende Flüss.; SG. 1,716 bei 18°; Sied. 158,4 (corr.) (Michaelis, Z. [2] 7. 149). Sied. nach Clausnizer 150 bis 151°; nach Beckurts und Otto (l. c.) 151,7 bis 152,7° (corr.); nach Behrend (l. c.) 153°.

D. = 4,09 bis 4,12, berechn. 4,026 (Baumstark, A. **140**. 75); D. bei 180 bis 216° = 2,27 (Williams l. c.) 2,39 und 2,42 (Heumann und Köchlin, B. **1883**. 602), somit Dissociation (Ogier, C. r. **96**. 646). Ueber den Sied. erh. zerfällt es in SO_2, H_2SO_4 und Cl (Clausnizer, Beckurts und Otto l. c.); bei 170 bis 180° im geschlossenen Rohre erh. liefert es SO_2Cl_2 und H_2SO_4 (Behrend).

Die Bildungswärme für $(SO_3, HCl) = +4,14$ Cal.; die spez. Wärme zwischen + 15 und 80° = 0,282 Cal.; die Verdampfungswärme = — 12,8 Cal. (Ogier l. c.).

An feuchter Luft zersetzlich; beim Eintropfen in kaltes H_2O mit explosionsartiger Heftigkeit in HCl und H_2SO_4 zerfallend (Williamson, Michaelis); mit H_2O schon bei gewöhnlicher T. S, S_2Cl_2, H_2SO_4 und HCl gebend (Prinz, A. **223**. 371). Mit PCl_5 entsteht Pyrosulfurylchlorid nach: $2SO_2(OH)Cl + PCl_5 = S_2O_5Cl_2 + POCl_3 + 2HCl$; beim Schmelzen mit K_2SO_4 entsteht $K_2S_2O_7$ und HCl (Schiff, A. **126**. 167); mit CS_2 bei 100° zerfällt es nach: $CS_2 + SO_2(OH)Cl = SO_2 + HCl + COS + S$. P_2O_5 gibt damit $S_2O_5Cl_2$ (Billitz und Heumann; B. **1883**. 482; Konswaloff, C. r. **96**. 1146). S gibt beim Erhitzen HCl, H_2SO_4 und S_2Cl_2; gewöhnlicher P schon bei 25 bis 30°, amorpher erst in höherer T. H_3PO_4, $POCl_3$, SO_2 und HCl. As und Sb geben $AsCl_3$ und $SbCl_3$, Sn gibt $SnCl_4$; mit Kohle in hoher T. SO_2, HCl, CO und CO_2; mit

$AgNO_3$ gibt es AgCl und $SO_2(NO_2)OH$ (Heumann und Köchlin, B. **1882**. 416; Thorpe, Soc. **41**. 297).

Die Konstitution könnte durch zwei Formeln ausgedrückt werden, nämlich: Cl.S—O—O—OH und HO.S—O—O—Cl, der zweiten müsste ein Aethyläther entsprechen, der das Chlorid der Aethylsulfonsäure wäre. Aus dem darstellbaren Aether (Sied. 80 bis 96° bei 6 mm Druck) ist Aethylsulfonsäure jedoch nicht erhältlich, und damit ist die erste Formel so gut als erwiesen. $ClSO_2(OH)$ ist hiernach eine einbasische Säure; die Salze sind indess sehr unbeständig (Müller, B. 6. 227; (Purgold, B. 6. 502).

Schwefeloxytetrachlorid.

(Wäre vielleicht präziser, und um es von dem S_2OCl_4 Ogier's zu unterscheiden, Schwefeltrioxytetrachlorid zu nennen.)

Chlorunterschwefelsäure.

$S_2O_3Cl_4$; Konstitutionsformel $SO_2{<}^{-Cl}_{-O-SCl_3}$; MG. 253,32.

Von Millon (C. r. 6. 207) durch Einwirkung von Cl auf Chlorschwefel erhalten und als krystallisirter Chlorschwefel beschrieben; eine verlässliche Methode, nach der ein reines Produkt erhalten wird, wurde erst von Michaelis und Schifferdecker (A. **170**. 22) gegeben. Einfach Chlorschwefel S_2Cl_2 wird mit $SO_2(OH)Cl$ gemischt und dann mit Cl gesättigt, unter gleichzeitiger Kühlung mit einer Schnee-Kochsalz-Kältemischung; sobald die Flüss. zu einer festen Masse erstarrt ist, wird bei gewöhnlicher T. der Ueberschuss von Cl durch CO_2 verdrängt, wobei die ursprünglich rothe Masse sich entfärbt.

Weisse, krystallinische Masse, durch Cl mitunter leicht gelblich gefärbt, von stark reizendem Geruche. Durch H_2O erfolgt Zerlegung nach: $S_2O_3Cl_4 + 4H_2O = H_2SO_4 + H_2SO_3 + 4HCl$.

Bei Zutritt von wenig H_2O, wie in feuchter Luft, verläuft die Reaktion nach: $S_2O_3Cl_4 + H_2O = S_2O_4Cl_2 + 2HCl$, weiterhin bildet sich Pyrosulfurylchlorid, Thionylchlorür und SO_2 nach: $2S_2O_4Cl_2 = S_2O_5Cl_2 + SOCl_2 + SO_2$. S. 57°; ein Theil sublimirt in weissen feinen Nadeln; bei längerem Erhitzen tritt Zerfall ein nach: $4S_2O_3Cl_4 = S_2O_5Cl_2 + 5SO.Cl_2 + Cl_4 + SO_2$; durch längeres Aufbewahren entstehen $S_2O_3Cl_4 = SOCl_2 + SO_2Cl_2$ (Michaelis und Mathias, B. **1873**. 1452).

Konz. H_2SO_4 gibt unter heftiger Reaktion $SO_2(OH)Cl$, HCl, SO_2; CS_2 gibt $COCl_2$, CO, SO_2, $SOCl_2$ und S_2Cl_2.

PCl_5 ist ohne Wirkung (Michaelis und Schifferdecker l. c.; Michaelis und Mathias l. c.).

Sulfurylchlorid.

Chlorsulfuryl, Chlorschwefelsäure, Chlorsulfoxyd, Schwefelsäurechlorid, Disulfuryloxychlorid.

SO_2Cl_2; Konstitutionsformel $Cl.SO_2.Cl$; MG. 134,64; 100 Thle. enthalten 23,75 S, 23,71 O, 52,54 Cl.

Wurde zuerst von Regnault (A. ch. **69**. 170) durch Einwirkung direkten Sonnenlichtes auf ein Gemenge von SO_2 und Cl_2 erhalten; im diffusen Lichte oder im Dunkeln erfolgt die Vereinigung nicht. Nach Melsens (C. r. **76**. 92) bildet sich SO_2Cl_2 auch in einem vom Tageslichte abgeschlossenen Raume, wenn SO_2 und Cl_2 in Eisessig zusammentreffen; von den gleichzeitig entstehenden Chloressigsäuren wird durch Fraktioniren getrennt. Auch durch nach einander folgende Absorption von SO_2 und Cl_2 durch im Chlorstrome gereinigte Kohle erfolgt die Bildung (Melsens l. c.). SO_2Cl_2 wurde auch erhalten durch Einwirkung von SO_3 und BCl_3 bei 120° im zugeschmolzenem Rohre nach: $2BCl_3 + 4SO_3 = 3SO_2Cl_2 + B_2O_3.SO_3$ (Gustavson, B. **6**. 9). Ferner durch Zerlegung von $SO_2(OH)Cl$ bei 170 bis 180° während 12 bis 14 Stunden nach: $2SO_2(OH)Cl = SO_2Cl_2 + H_2SO_4$ (Behrend, B. **8**. 1004).

Durch Einleiten von Cl in eine flüss. Mischung von Kampher und SO_2 bildet sich nach Schulze (J. pr. **23**. 351) SO_2Cl_2; der Kampher bleibt hierbei fast unverändert und durch abwechselndes Einleiten von SO_2 und Cl_2 können beliebige Mengen SO_2Cl_2 dargestellt werden.

Die von Williamson (A. **92**. 242) und von Schiff (A. **102**. 111) angegebene Methode, SO_2Cl_2 durch PCl_5 aus SO_3 darzustellen, liefert kein SO_2Cl_2, sondern nach Michaelis (Jen. Ztschrft. f. Med. u. Nat. **6**. 235 und 292) nur Pyrosulfurylchlorid $S_2O_5Cl_2$. Ebenso ist die Angabe von Carius (A. **106**. 291), dass es nach: $PbSO_4 + 2PCl_5 = SO_2Cl_2 + 2POCl_3 + PbCl_2$ entstehen soll, wie auch die Angabe Odling's (Handb. der Chem. **1**. 169), dass es sich durch $POCl_3$ aus $PbSO_4$ darstellen lasse, falsch (Michaelis l. c.).

Farblose, an der Luft schwach rauchende Flüss. SG. 1,661 bei 21°; Sied. 70,5° (Behrend, J. pr. [2] **15**. 23). Sied. nach Regnault bei 77°; nach Gustavson 70 bis 71°; nach Clausnizer (B. **11**. 2010) 72 bis 73°; nach Ogier (C. r. **94**. 82) 69,9°. D. nach Regnault = 4,6633; nach Behrend 4,751; nach Heumann und Köchlin (B. **1883**. 602) 4,5 im Anilindampf, 2,36 im Schwefeldampf, ber. 4,677.

Bildungswärme nach Ogier (l. c.) für (S, O_2, Cl_2) = +82,54 Cal.

Verdampfungswärme für 1 g = 52,4 Cal.; spez. Wärme zwischen 15° und 63° = 0,233.

Mit H_2O zerfällt es in H_2SO_4 und 2HCl, indem intermediär $SO_2(OH)Cl$ entsteht; durch PCl_5 in der Kälte langsam, rasch beim Erwärmen nach: $SO_2Cl_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3 + Cl_2$; mit PCl_3 entstehen $SOCl_2$ und $POCl_3$ nach: $SO_2Cl_2 + PCl_3 = SOCl_2 + POCl_3$; durch eine glühende Röhre geleitet gibt es geradeauf SO_2 und Cl_2 (Heumann und Köchlin l. c.); amorpher P gibt damit PCl_3 und SO_2; As und Sb geben $AsCl_3$ und $SbCl_3$ (Heumann und Köchlin l. c.). Mit Alk. gibt es Chlorsulfosäure, Ae. oder Schwefelsäureester, je nach der Menge der

auf einander wirkenden Substanzen (Behrend, B. 1876. 1334). Mit NH_3 entstehen NH_4Cl und Sulfamid $SO_2(NH_2)_2$ (Regnault); auf organische Substanzen wirkt es heftig ein.

Die Konstitution ist $Cl-\overset{II}{S}-O-O-Cl$ oder $\overset{VI}{S}\begin{matrix}-Cl\\=O_2\\-Cl\end{matrix}$

Chlorid der Dischwefelsäure.

Pyrosulfurylchlorid.

Pyroschwefelsäurechlorid, Schwefelsäureoxychlorid.

$S_2O_5Cl_2$; Konstitutionsformel: $\begin{matrix}SO_2-Cl\\ \quad =O\\SO_2-Cl\end{matrix}$; MG. 214,50; 100 Thle. enthalten 29,92 S; 37,20 O; 32,98 Cl.

Die Darstellung kann nach einer grossen Zahl von Reaktionen geschehen; es entsteht aus:

$2SO_3+PCl_5=S_2O_5Cl_2+POCl_3$ (Rose, P. A. 44. 291)
$2SO_2(OH)Cl+PCl_5=S_2O_5Cl_2+2HCl+POCl_3$ (Michaelis, Z. [2] 7. 149)
$6SO_3+2POCl_3=3S_2O_5Cl_2+P_2O_5$ (bei 160° im geschlossenen Rohre) (Michaelis l. c.)
$4SO_3+2NaCl=S_2O_5Cl_2+Na_2S_2O_7$ (Rosenstiehl, C. r. 53. 658)
$2SO_3+SOCl_2=S_2O_5Cl_2+SO_2$ (Michaelis l. c.)
$2SO_3+CCl_4=S_2O_5Cl_2+COCl_2$ (Armstrong, J. pr. [2] 1. 244; Schützenberger, C. r. 69. 352)
$2SO_3+\underbrace{CHCl_3}_{\text{Chloroform}}=S_2O_5Cl_2+CO+HCl$ (Armstrong l. c.)
$4SO_3+SiCl_4=2S_2O_5Cl_2+SiO_2$ (Gustavson, B. 5. 310)
$5SO_3+S_2Cl_2=S_2O_5Cl_2+5SO_2$ (H. Rose, l. c.)

Bei allen diesen Methoden werden die gebildeten Produkte durch fraktionirte Dest. von einander getrennt und dadurch $S_2O_5Cl_2$ gereinigt.

Farblose, an der Luft rauchende Flüss.; SG. 1,819 bei 18°; Sied. 146° (korr.) Michaelis (l. c.). Niedriger wurde der Sied. gefunden von Rose (l. c.) zu 145°, Rosenstiehl (C. r. 53. 658) zu 145 bis 150°, Ogier (C. r. 94. 82) zu 140,5°.

Die D. wurde gefunden von Konovaloff (C. r. 95. 1284) mit einem Präparat von Sied. 153° bei 752 mm, SG. = 1,872 bei 0° nach V. Meyer's Methode im Anilindampfe = 7,31 (Mittel), in Dinitrobenzoldampf = 7,27; berechnet = 7,43.

Die gegentheiligen zu niederen Ziffern von Rose (l. c.) = 4,329 bis 4,586, Rosenstiehl 3,76, Ogier (l. c. 94. 217) = 3,76 sind nach Konovaloff auf eine Verunreinigung mit $SO_2(OH)Cl$, dessen D. durch Dissociation = 2,3 ist, zurückzuführen, und wird dies dadurch wahrscheinlich, dass absichtlich mit $SO_2(OH)Cl$ vermischtes $S_2O_5Cl_2$ Zahlen für Sied. und D. gibt, die auffallend mit den irrigen Zahlen der ge-

nannten Forscher übereinstimmen (vergl. Ogier, C. r. **96**. 66 und Konovaloff, ib. 1059).

Die Bildungswärme für gasförmiges $S_2O_5Cl_2$ fand Ogier (C. r. **94**. 82) = + 73,1 Cal.; die spez. Wärme für + 15° bis + 130° = 0,258; die Verdampfungswärme = 6,58 Cal. für 1 Aeq.

Zieht an feuchter Luft H_2O an und giebt $SO_2(OH)Cl$ (Billitz und Heumann; B. **1183**. 485); mit H_2O zerfällt es ganz ruhig in H_2SO_4 und HCl (Unterschied von $SO_2(OH)Cl$) (Michaelis) zerfällt in höherer T. in SO_3, SO_2 und Cl_2; mit Schwefelblumen giebt es S_2Cl_2 mit amorphem P PCl_3 (Billitz und Heumann); mit Sb SO_3, SO_2, $SbCl_3$; mit PCl_5 in der Wärme, mit PCl_3 schon in der Kälte SO_2, $POCl_3$ und PCl_5 (Michaelis); mit Chromaten CrO_2Cl_2 (Rosenstiehl).

Schwefel und Brom.

Es ist nur die dem S_2Cl_2 analoge Verbindung mit Sicherheit bekannt.

Einfach-Bromschwefel.

Schwefelmonobromid, Schwefelbromür.

S_2rB_2; Konstitutionsformel: Br—S—S—Br; MG. 223,48;
100 Thle. enthalten 28,62 S, 71,38 Br.

Wird erhalten durch Eintragen von der der Formel entsprechenden Menge S in Br, wobei geringe Wärmeentwickelung eintritt. Tiefrote Flüss., die bei 60° zu sieden beginnt; zwischen 190° und 220° geht bei der Dest. etwa die Hälfte über, und diese besteht der Analyse zufolge (gef. 70,39 Br, ber. 71,38) aus nahezu reinem S_2Br_2 (Muir, Soc. [2] **13**. 845). Den Sied. fand Michaelis (Jenaische Zeitschr. 6. 297) zu 210° bis 220°. SG. 2,629 (Hannay, Soc. [2], **11**. 823).

Die Bildungswärme für S_2 fest + Br_2 Gas = S_2Br_2 flüss. = + 5 Cal., für S_2 fest + Br_2 flüss. = + 1 Cal., für S_2 fest + Br_2 fest = + 0,9 Cal. (Ogier, C. r. **92**. 922).

Mit H_2O, in dem er untersinkt, zersetzt er sich allmählich in SO_2, S und HBr; mit NH_3 gibt er nicht N_2S_2, sondern S, N und $NH_4.Br$. In der Wärme löst S_2Br_2 erhebliche Mengen S, der beim Abkühlen auskrystallisirt.

Tetrabromschwefel.

Michaelis (Z. [2], **7**. 185) nimmt an, dass bei der Einwirkung von Chlorbromphosphor auf SO_2 vorübergehend SBr_4 entsteht nach: $SO_2 + 2PBr_2Cl_3 = 2POCl_2 + SBr_4$, dieser aber zerfällt nach: $2SBr_4 = S_2Br_2 + 3Br_2$.

Durch überschüssiges Br konnte Muir (l. c.) aus S_2Br_2 kein Produkt von konstanter Zusammensetzung erhalten.

Das Bromid der H_2SO_3, $SOBr_2$ Thionylbromür, ist nicht bekannt.

Bromide der Schwefelsäure.

$SO_2(OH)Br$ existirt, wie es scheint, nicht. Clausnizer (B. **11.** 2012) hat speziell nachgewiesen, dass nach: $SO_3 + 2BrH = SO_2 + Br_2 + H_2O$ und $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ ebensowenig $SO_2(OH)Br$ erhalten wird, als durch Einwirkung von PBr_5 auf H_2SO_4; es ergeben sich vielmehr folgende Reaktionen:

$$H_2SO_4 + 2PBr_5 = SO_2 + Br_2 + 2POBr_3 + 2BrH$$
$$3H_2SO_4 + POBr_3 = 3SO_2 + 3Br_2 + 2P_2O_5 + 6BrH$$
$$H_2SO_4 + 2BrH = SO_2 + Br_2 + 2H_2O$$
$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$$

Ein von Odling und Abel (Soc. **7.** 2) aus Br und SO_2 erhaltenes weisses, flüchtiges kryst. Produkt konnte von Sestini Bl. **10.** 226), Melsens (C. r. **76.** 92), Michaelis (Lehrb. 5. Aufl. **1.** 733) nicht erhalten werden.

Auch ein Sulfurylbromid SO_2Br_2 ist bis jetzt nicht erhalten worden.

Schwefel und Jod.

Es sind drei Verbindungen S_3J_2, S_2J_2 und SJ_6 bekannt.

Schwefelsubjodür.

S_3J_2.

Entsteht nach Grosourdi (J. ch. méd. **9.** 425) bei Einwirkung von H_2S auf eine verd. wässerige Lsg. von Jodtrichlorid-Chlorkalium nach: $2JCl_3 + 3H_2S = 6HCl + S_3J_2$. Zinnoberrothe Fällung, die eine schwarze zähe Masse liefert, schmilzt etwas über 60°, verliert an der Luft J, wird auch durch wässerige Lsg. von KJ zum Theil zersetzt.

Einfach-Jodschwefel.

S_2J_2; Konstitutionsformel J—S—S—J; MG. 317,04; 100 Thle. enthalten 20,18 S, 79,82 J.

Beim Zusammenschmelzen von J und S entsteht eine graue, kryst. Masse, die an der Luft J verliert (Gay-Lussac, A. ch. **88.** 319); beim langsamen Erstarren erhält man nach Sestini (Rep. chim. appl. **5.** 401) zwei verschiedene Substanzen, von denen die spez. leichtere ärmer an J ist; durch Alk. wird alles J entzogen, somit liegen nur Mischungen von J und S vor.

S_2J_2 ist von Guthrie (Soc. **14.** 57) durch Umsetzung von S_2Cl_2 mit Jodäthyl erhalten worden; nach der Verflüchtigung des gebildeten C_2H_5Cl bleibt S_2J_2 in glänzenden Kryst. zurück.

Menke (Ch. N. 39. 19) will denselben Körper durch Einwirkung von SO_2 auf Alkalijodide bei Gegenwart von HJ nach: $2SO_2 + 8HJ = S_2J_2 + 3J_2 + 4H_2O$ erhalten haben.

Das Sulfur jodatum der Pharmakopöen wird aus 1 S und 4 J bereitet.

Schwefelhexajodid.

Bildet sich nach vom Rath (P. A. **110**. 116) beim Verdunsten einer Lsg. von J und S in CS_2; ist J im Ueberschuss, so kryst. es zuerst aus. Grauschwarze Kryst., ähnlich denen von J; an der Luft oder durch Behandeln mit Alk. oder KOH wird alles J entzogen und S bleibt in der Form der ursprünglichen Kryst. zurück.

Jodide der Schwefelsäure.

Eine von Zinno (N. Rep. Pharm. **20**, 449) angeblich dargestellte Jodschwefelsäure $H_2SO_4.J_2$ existirt nach Michaelis und Köthe (B. **6**. 999) nicht. Das nach Pelouze und Fremy aus $PbSO_4$ und J durch Dest. angeblich entstehende Sulfuryljodid SO_2J_2 ist nicht bestätigt worden.

Schwefel und Fluor.

Durch Einwirkung von S auf geschmolzenes AgFl hat Gore (Ch. N, **24**. 291) neben Ag_2S einen farblosen schweren Dampf, der bei 0° nicht kondensirbar ist, Glas angreift, an der Luft stark raucht, erhalten; er soll Fluorschwefel sein; seine Zusammensetzung ist nicht bekannt. Fluoride der H_2SO_4 sind nicht bekannt.

von Sommaruga.

Selen.

Se; AG. 78,87; MG. in niedrigeren T. grösser als Se_2; in hohen T. entsprechend Se_2.

Geschichtliches. Von Berzelius (P. A. 7. 242 und 8. 423) 1817 im Schlamme der Bleikammern der Schwefelsäurefabrik in Gripsholm entdeckt; da es dem früher entdeckten Te ähnlich, oft sein Begleiter ist, nannte er es Selen, von σελήνη Mond, dem Begleiter der Erde Tellus.

Vorkommen. Se findet sich nirgends auf der Erde in grösserer Menge. Als mehr oder weniger seltene Selen-Mineralien sind zu nennen: gediegen Se von Culebras in Mexico (Del Rio); Schwefelselen von der Insel Vulcano (Strohmeyer) und vom Kilauea auf Hawai (Dana): Selenblei, Clausthalit PbSe; Selenkupfer Cu_2Se; Selensilber Ag_2Se; Selenquecksilber, Tiemannit HgSe; Selenquecksilberblei, Lerbachit (Hg, Pb) Se; Selenkupfersilber, Eukairit Cu_2Se, Ag_2Se; Selenbleikupfer, Zorgit ohne konstante Formel; Onofrit HgSe . 4HgS. Fundorte Clausthal, Lerbach, Zorge und Tilkerode am Harz; Skrikerum in Schweden für Eukairit und Selenkupfer; in neuerer Zeit sind Clausthalit in der Argentinischen Republik und Selenwismutglanz in Mexico in etwas grösserer Menge gefunden worden; ebenso Zorgit in La Plata (Billaudot, Ch. N. **46**. 60).

Darstellung. Zur Gewinnung des Se dienen praktisch nur die ausserordentlich geringen Spuren von Se-Verbindungen, die im Eisenkies FeS_2, Kupferkies, der Zinkblende vorkommen, und kann nur an den Orten eine Gewinnung von Se stattfinden, an denen eine Konzentration dieser Spuren in einem Fabrikbetriebe erfolgt. Vor allen andern Prozessen ist hierzu die Gewinnung von H_2SO_4 aus Kiesen geeignet, da die beim Verbrennen der Kiese gebildete Selenige Säure durch das SO_2 zu Se reduzirt wird und dieses im Bleikammerschlamme, insbesondere der sogen. Vorkammer, sich allmählich so weit ansammelt, dass die Gewinnung des Se überhaupt möglich wird. Auch der Flugstaub der Mannsfelder Hütte, der aus den Röstöfen für die schwefelhaltigen Erze mit den Röstgasen weggeführt und entsprechend kondensirt wird, findet zur Darstellung von Se Verwendung. Die in der kaiserlichen japanischen Fabrik in Ozaka gewonnene H_2SO_4 ist so weit selen-

haltig, dass Divers (Ch. N. 44. 229) eine Gewinnung daraus für möglich hält. Spuren von Se hat Violette (C. r. 70. 729) auch in chilenischem Cu nachgewiesen.

Der Bleikammerschlamm enthält S, Se, As_2O_3, Sb_2O_3, $PbSO_4$, $FeSO_4$, $CuSO_4$ mitunter auch Hg, ausserdem mechanisch mitgerissene Partikelchen der gerösteten Kiese; er wird zunächst durch Waschen mit H_2O von allem Löslichen befreit, das Se sodann in Lsg. gebracht. Dies gelingt auf nassem Wege durch Behandlung mit HNO_3 und HCl (Berzelius, Otto, Liebe, A. P. [2] 101. 150) oder mit H_2SO_4 und HNO_3, auch $KClO_3$ (Wöhler, prakt. Uebungen in der chem. Analyse, Göttingen 1853), nach beiden Methoden bildet sich H_2SeO_3; durch Erwärmen mit konz. Lsg. von Na_2SO_3 unter Bildung von selenoschwefelsaurem Natrium Na_2SSeO_3 (Böttger, J. pr. 94. 439); durch Erwärmen mit KOH, wobei jedoch das als Selenmetall vorhandene Se nicht gelöst wird (Berzelius, P. A. 8. 423). Auf trockenem Wege durch Zusammenschmelzen des trockenen Flugstaubes oder Kammerschlammes mit Na_2CO_3 oder K_2CO_3, wobei Selenmetall uud Selenit entsteht (Böttger, A. P. [2] 90. 298); durch Erhitzen im Cl-Strome und Auffangen des $SeCl_4$ in H_2O (Rose); durch Erhitzen von Selenschlamm mit der achtfachen Menge von MnO_2, wobei theils SeO_2, theils Se als solches durch Sublimation erhalten wird (Magnus, P. A. 20. 165). Alle diese Methoden sind von Pettersson (B. 6. 1466) als ungenügend befunden worden, da sie bei Weitem nicht alles vorhandene Se gewinnen lassen.

Erw. man nach Petterson den ausgewaschenen Schlamm mit ziemlich konz. Cyankaliumlsg., so geht so gut wie alles Se als KSe(CN) in Lsg. Nilson (B. 7. 1719) hält diese Methode für die beste und empfiehlt folgendes Verfahren. Der ausgewaschene Schlamm wird mit Lsg. von KCN bei 80 bis 100° digerirt, bis die rothe Farbe desselben in reines Grau übergeht; für 2 Thle. KCN erhält man 1 Thl. Se in Lsg.; die Lsg. wird filtrirt, der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen und die selenhaltige Lsg. mit HCl versetzt; das gefällte Se enthält nur Spuren von Cu, Fe, mitunter auch Hg. Durch Ueberführen in SeO_2, Sublimation, Fällen des Se mit SO_2, wird es von allen Verunreinigungen befreit. Kienlen (Bl. 37. 440) empfiehlt, den Schlamm in H_2O vertheilt mit Cl zu behandeln, wobei $SeCl_4$ und durch Umsetzung mit H_2O H_2SeO_3, weiterhin H_2SeO_4 neben HCl entsteht; die stark gefärbten Flüss. werden filtrirt, mit HCl aufgekocht und Se mit $NaHSO_3$ gefällt; der aus karmoisinrothen Flocken bestehende Niederschlag wird abfiltrirt, gewaschen und mit Dampf aufgekocht, wodurch er in eine graue schwammige Masse übergeht, die nach dem Trocknen geschmolzen und in Formen gegossen wird. In einem mit Rio-Tinto-Kiesen betriebenen Kammersysteme hat Bornträger (D. 248. 505) auf die Weise Se gewonnen, dass er auf den Gloverthurm längere Zeit nur H_2SO_4 statt Nitrose laufen liess. Die Gloversäure wird infolge von ausgeschiedenem Se trübe, roth und durch Klärenlassen erhält man einen Schlamm, der bei 100° getrocknet ca. 12,6% Se enthält, welches durch Sublimiren in Rothglut bei Luftabschluss und nachheriges Behandeln mit NaOH von H_3AsO_3 und H_2SeO_3 befreit, ganz rein erhalten wurde.

Wird nach einem der andern Verfahren gearbeitet, so wird Se aus H_2SeO_3 oder K_2SeO_4 durch SO_2, aus selenoschwefelsaurem Salz

durch HCl gefällt; dasselbe gilt natürlich auch für die Aufarbeitung von Selenmineralien.

Eigenschaften. Wie S ist auch Se in mehreren allotropen Modifikationen bekannt; nach ihrem Verhalten zu CS_2 hat man lösl. Se und unlösl. Se zu unterscheiden.

a) in CS_2 lösl. Se. Als amorpher pulveriger Niederschlag erhalten durch Fällen von H_2SeO_3 mit SO_2, Zn, Fe (Berzelius), $SnCl_2$ (Hittorf, P. A. **84**. 214), H_3PO_3 (Rose) in der Kälte; durch Fällen einer Lsg. von Se in konz. H_2SO_4 mit H_2O (Magnus, P. A. **20**. 165; durch Zersetzen von K_2SSeO_3 mit HCl (Rathke; J. pr. **108**. 235), von KSe(CN) mit Säuren (Petterson, l. c.); bei der Oxydation von H_2Se an der Luft (Hittorf), bei der Elektrolyse desselben (Berthelot). Scharlachrothes Pulver, durch Erwärmen unter H_2O zuerst dunkelroth, dann rothschwarz werdend (Berzelius); durch Erhitzen mit Wasserdampf gibt es eine graue Masse von viel geringerem Vol., als ursprünglich (Otto, Kienlen, Bl. **37**. 440). SG. des rothen Se 4,259 (Mittel), des schwarz gewordenen 4,250 bis 4,277 (Schaffgotsch, J. pr. **43**. 308, P. A. **90**. 66). Schmilzt in höherer T., gibt bei raschem Erkalten (Berzelius, Hittorf) oder beim Eingiessen in H_2O (Rathke) sogen. glasiges amorphes Se. Dieses ist spröde, dabei weich, leicht zu pulvern, metallglänzend, von muscheligem Bruche, bleigrauer Farbe, in dünnen Schichten rubinroth durchscheinend (Berzelius). SG. 4,282 bei 20° (Schaffgotsch), 4,3 bis 4,32 (Berzelius), 4,28 (Rathke). Wird beim Erwärmen weich, wenig über 100° flüss., bleibt nach dem Abkühlen lange weich, lässt sich in Fäden ziehen (Berzelius); erweicht schon zwischen 40 und 50° (Bettendorf und Wüllner, P. A. **133**. 309), zeigt keinen bestimmten S. (Sacc., A. ch. [3] **21**. 120); bei 125 bis 130° halbflüss., erstarrt erst unter 50° (Hittorf); erweicht bei 60°, ist erst bei 250° vollkommen flüss. (Draper und Moss, Ch. N. **33**. 1).

Schlechter Leiter der Wärme, Nichtleiter der Elektrizität (Berzelius); durch Uebergang in körniges Se wird es zum Leiter (Draper und Moss, l. c.); durch Reiben wird es selbst elektrisch (Berzelius, Bonsdorff); bei gewöhnlicher T. bleibt es jahrelang unverändert, wird nicht kryst. (Hittorf, Mitscherlich); durch Erhitzen erfolgt am schnellsten zwischen 125° und 180° Uebergang in die kryst. körnige, in CS_2 unlösl. Modifikation (Regnault, A. ch. **46**. 281). Ausdehnungskoeffizient bei 40° = 0,00003680 (Fizeau, C. r. **68**. 1125); spez. Wärme bei gewöhnlicher T. = 0,0746; Atomwärme = 5,92 (Regnault).

Kryst. Se. In CS_2 ist amorphes Se lösl.; 1000 Thle. lösen 1 Thl. bei 46,6°, 0,16 Thl. bei 0° (Mitscherlich, A. B. **1855**. 409); aus der heissen Lsg. kryst. dünne durchsichtige rothe Blättchen oder undurchsichtige fast schwarze Körner, die früher für rhombisch (Mitscherlich) galten, nach Muthmann (Ztschr. für Kryst. **17**. 336) jedoch monoklin sind; ebenso monoklin, aber von anderem Typus sind die Kryst., die aus kalt gesättigten Lsgn. in CS_2 erhalten werden; sie sind jedoch nicht roth, sondern orangeroth mit halbmetallischem Glanze. Eine dritte krystallographisch verschiedene Modifikation entsteht bei mehr als 130° stets, bei gewöhnlicher T. bisweilen. Dies Se ist metallisch.

kryst. hexagonal und ist mit Te. isomorph; dieser Modifikation dürfte der bei hoher T. mitunter erhaltene sogen. schwarze Schwefel entsprechen. Hienach ist Se ebenso wie S polymorph.

SG. des kryst. Se 4,46 bis 4,509 bei 15° (Mitscherlich); beim Erhitzen auf 200° schmilzt es und erstarrt rasch abgekühlt zu glasigem Se; bei längerem Verweilen in T. über 100° geht es wie das glasige in die in CS_2 unlösl. Modifikation über.

b) in CS_2 unlösl. Se entsteht durch langsames Erstarren von geschmolzenem amorphem Se, durch Oxydation von Seleniden in wässeriger Lsg. durch den O der Luft. Das nach erster Methode erhaltene ist bleigrau, körnig, von mattem Bruche (Berzelius), bläulichgrau, metallglänzend, von körnigem Bruch, etwas hämmerbar (Regnault); fast schwarz, als Pulver grau (Mitscherlich). SG. 4,796 bis 4,805 bei 20° (Schaffgotsch), 4,797 bei 20° (Bettendorf und Wüllner). Das aus Seleniden erhaltene bildet mikroskopische Kryst. (Hittorf, Mitscherlich, Rathke); vielleicht quadratisch (Berzelius), vielleicht rhombisch (Fröbel, P. A. **49**. 590). SG. 4,808 bei 15° (Hittorf), 4,760 bis 4,788 bei 15° (Mitscherlich).

Diese von Schaffgotsch körniges, von Regnault metallisches, von Rathke schwarzes Se genannte Modifikation wäre nach Rammelsberg (B. **7**. 669) in zwei Modifikationen zu trennen, und zwar körniges Se, grau, SG. 4,4 bis 4,5 und blätteriges, fast schwarz, SG. 4,8. Das blätterige scheidet sich an der Luft aus einer Lsg. von K_2Se aus und wäre durch sein SG. von der andern in CS_2 unlösl. Art zu unterscheiden. Das in CS_2 lösl. amorphe und kryst. Se gehen beide bei 90 bis 100° in das körnige, in CS_2 unlösl. über; das kryst. lösl. und beide in CS_2 unlösl. Modifikationen geben durch Schmelzen und rasches Abkühlen die in CS_2 lösl. amorphe Modifikation.

Schmilzt, ohne zu erweichen, bei 217° (Hittorf).

Der Ausdehnungskoeffizient des kryst. Se ist nach Spring (Bl. de l'acad. Roy. de Belg. [3], **2**. 88)

bei	20°	40°	60°	80°	100°
$\beta \cdot 10^{-7}$	1478	1635	1743	1857	1981

für gepulverte Kryst. nach dem Komprimiren bei 6000 Atm., wodurch die Hohlräume vermieden werden

bei	20°	40°	60°	80°	100°
$\beta \cdot 10^{-7}$	1307	1539	1644	1803	1751

Die spez. Wärme = 5,92 bis 6,05 (Regnault).

Die Umwandlungswärme von glasigem in kryst. Se = + 2,79 Cal. (Favre, C. r. **103**, 53).

Eine ganz besondere Modifikation des Se hat Schulze (J. pr. [2], **32**. 390) unter dem Namen colloidales in H_2O lösl. Se beschrieben. Durch gasförmiges SO_2 aus Lsgn. von SeO_2 gefälltes Se ist durch geraume Zeit in H_2O lösl.; werden Lsgn. von SO_2 und SeO_2 in dem für die Reduktion erforderlichen Verhältnisse gemischt, so tritt Farbenveränderung von Gelb in Rothgelb, Gelbroth und Blutroth sehr rasch ein und aus der undurchsichtig werdenden Flüss. scheidet sich ein dunkelrother Niederschlag aus, der das in H_2O lösl. Se ist, und bei genügender Menge von H_2O desshalb überhaupt nicht entsteht; die Löslichkeit bleibt

einige Zeit bestehen, dann erfolgt Bildung von unlösl. Se, bei Einwirkung des Lichtes schneller als im Dunkeln; beim Verdunsten einer Lsg. von solchem Se bleibt es als rother Firniss, beim Eindampfen auf dem Wasserbade als gewöhnliches eisengraues Se zurück.

Ueber das Vermögen, den elektrischen Strom zu leiten, liegt eine Reihe von Arbeiten vor, die auch mit den allotropen Modifikationen des Se in nahem Zusammenhange stehen. So wie Hittorf (l. c.) fanden Draper und Moss (Ch. N. 33. 1), dass glasartiges Se ein vollkommener Nichtleiter der Elektrizität ist; dass es aber durch seine Umwandlung in körniges Se zum Leiter wird. Der Widerstand vermindert sich mit steigender T. bis ca. 217°; von da ab wächst er wieder beträchtlich bis 250°, um dann neuerdings abzunehmen. Ausser diesem körnigen Se gibt es noch eine äusserlich nicht zu unterscheidende Modifikation, die ein Nichtleiter ist, durch Einwirkung des Lichtes auch nicht verändert wird. Dass Belichtung eine Verminderung des Leitungswiderstandes zur Folge hat, hat Sale (Lond. R. Soc. Proc. **21**. 283) bewiesen; doch ist dies nach Smith (B. **7**. 204) keine Licht-, sondern eine Wärmewirkung. Dem entgegen hat Siemens (P. A. **156**. 334) nachgewiesen, dass das durch Erhitzen erhaltene kryst. Se thatsächlich durch Lichtstrahlen, nicht durch Wärmestrahlen beeinflusst wird; ferner (P. A. **159**. 117) dass das höhere Leitungsvermögen des kryst. Se keine konstante Eigenschaft desselben ist, sondern dass längere Zeit auf 200° erh. Se gleich den Metallen, bei abnehmender T. besser leitet, und dass dieser metallische Zustand bei und nach der Abkühlung langsam wieder aufhört. Nach Adams (P. A. **159**. 629) ist die Verminderung des Leitungswiderstandes direct proportional der Wurzel aus der Leuchtkraft der Lichtquelle.

Den Sied. fanden Carnelly und Williams (Ch. N. **39**. 286) zu 676 bis 683°, Troost (C. r. **94**. 1508) bei ca. 760 mm zu 665°. Der Dampf riecht nach Rettig, ist dunkler gelb als Cl, lichter als Schwefeldampf (Berzelius).

Die D. des Se ist bei 860° = 7,67, 1040° = 6,37, 1420° = 5,68; für Se_2 ber. 5,47 (Deville und Troost, C. r. **56**. 891).

Ueber das Spectrum des Se liegen Angaben von Plücker und Hittorf (J. **1864**. 111), Salet (A. ch. [4], **28**. 47), Werther (J. pr. **88**. 180). Ditte (C. r. **73**. 623), Ciamician (Wien. Anz. **1880**. 138) vor.

Seinem chemischen Charakter nach gleicht Se dem S. Rathke (A. **152**. 181) vergleicht die drei Modifikationen des Se mit den analogen des S und stellt als sich entsprechend zusammen:

rhombischer S . SG.	2,07	schwarzes Se . . SG.	4,76—4,80
monokliner S . „	1,96	aus CS_2 kryst. Se . „	4,46—4,51
in CS_2 unlösl. S „	1,91—1,96	amorphes rothes Se „	4,26—4,28

Hienach sollte schwarzes Se, dem rhomb. S analog, durch Lösen kryst. erhalten werden können: CS_2, S_2Cl_2 und Aethylsulfid $(C_2H_5)_2S$ lösen zwar das rothe, aber nicht das schwarze Se; Se_2Cl_2 löst auch das schwarze Se, liefert aber keine Kryst., sondern traubige Massen; ein Versuch mit Aethylselenid $(C_2H_5)_2Se$ konnte aus Mangel an Material nicht ausgeführt werden, doch wurde die Löslichkeit des schwarzen Se wenigstens konstatirt.

Se verbindet sich sowohl mit Metallen wie Nichtmetallen. In konz.

H_2SO_4 löst es sich mit grüner Farbe, H_2O fällt aus der Lsg. Se (Magnus, P. A. **10**. 491 und **14**. 328); wird die Lsg. erw., so schwindet die grüne Farbe, es entweicht SO_2, und H_2O fällt kein Se; wohl aber geschieht dies durch Zinnchlorür. Die entfärbte Lsg. enthält somit selenige Säure (Fischer, P. A. **12**. 153; Gmelin, Hilger, A. **171**. 211).

Se ist zwei- und vierwerthig; org. Verbindungen, die nur von $\overset{IV}{\mathrm{Se}}$ abzuleiten sind, hat Pieverling (B. **9**. 1469) dargestellt.

Das AG. wurde von Berzelius zu 79,32 und 79,48, von Sacc (A. ch. [3], **21**. 119) zu 78,0 bis 79,2, von Dumas (A. ch. [3], **55**. 186) zu 79,46 im Mittel, von Erdmann und Marchand (J. pr. **55**. 193) zu 78,81 im Mittel, von Peterson und Ekmann (B. **9**. 1210) zu 79,01 und 79,08 gefunden.

Erkennung. Aus Lsgn., die Se als selenige Säure oder deren Salze enthalten, wird durch H_2S ein Se und S enthaltender Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung (vergl. Schwefelverbindung des Se) erhalten, der in Schwefelammonium lösl. ist, wodurch sich Se von den Metallen der Kupfergruppe trennen lässt. Aus Seleniten fällt SO_2 amorphes rothes Se, aus Seleniden wird mit HCl oder H_2SO_4 H_2Se entwickelt, der in H_2O geleitet durch den O der Luft in H_2O und sich abscheidendes Se zersetzt wird.

Selen und Wasserstoff.

Selenwasserstoff.

H_2Se; Konstitutionsformel H—Se—H; MG. 80,87;
100 Thle. enthalten 97,53 Se, 2,47 H.

Geschichtliches. Durch Berzelius 1817 entdeckt (Schw. **23**. 309 und 430; **34**. 79; P. A. **7**. 242; **8**. 423). Weitere Beobachtungen über seine Bildung rühren von Corenwinder (A. ch. [3], **34**. 77), Wöhler und Uelsmann (A. **116**. 122), Hautefeuille (Bl. [2], **7**. 198) her.

Bildung und Darstellung. Die beiden Elemente vereinigen sich direkt, wenn Se in Dampfform mit H gemischt über auf 400° erhitzten Bimsstein geleitet wird (Corenwinder l. c.), durch Erhitzen von Se in einem langsamen Strome trockenen H bis zum Vergasen (Wöhler und Uelsmann l. c.), auch durch Erhitzen von Se und H im zugeschmolzenen Rohre auf 440° (Hautefeuille l. c.). Nach Ditte (C. r. **74**. 980) ist die Menge des gebildeten H_2Se von der T. abhängig; bei 250° beginnt die Bildung, wächst bis 520°, um von da bis 700° abzunehmen. Nach Januario (G. **10**. 46) tritt bei 350° noch keine Vereinigung von H und Se ein; erst beim Sied. des Se. ist sie nachweisbar. Hach Hautefeuille (C. r. **68**. 1554) zersetzt rothes, wie schwarzes Se HJ unter Abscheidung von J und Bildung von H_2Se. Aus Selenmetallen (K_2Se, FeSe) erhielt schon Berzelius, wie aus Sul-

fiden H_2S, durch Zersetzung mit Säuren H_2Se. Besser noch eignet sich nach Berzelius die Zersetzung von Selenphosphor mit H_2O, die sich vollzieht nach: $P_2Se_5 + 6H_2O = 2PO_3H + 5H_2Se$. Auch Alk. kann hiezu benutzt werden (Bogen).

Aus organischen Substanzen lässt sich, analog wie H_2S, H_2Se darstellen, wenn man Se mit Kolophonium erhitzt (Etard und Moissan, Bl. [2] **34**. 69).

Farbloses Gas, im Geruche ähnlich dem H_2S, weiterhin aber stechend wie Cl; es ist giftig, mehr noch als H_2S, brennbar, gibt H_2O und SeO_2 bei O im Ueberschuss, H_2O und Se, wenn es an O mangelt; an einem mit heisser rauchender NHO_3 befeuchteten Glasstabe entzündet sich das Gas (Hofmann, B. **3**. 658).

In höherer T. tritt Dissociation ein; sie beginnt schon bei 150°, bei 270° ist sie merklich, bei 520° beträgt sie ein Minimum, um in noch höherer T. wieder stärker zu werden (Ditte, C. r. **74**. 980. Bei 440° tritt bis 47% Zerfall ein (Beketoff, B. **4**. 933). Durch elektrische Entladungen erfolgt Zerfall nach: $8H_2Se = 7H_2 + H_2Se + Se(8-x)$ (Berthelot, C. r. **82**. 1360).

Durch Hg erfolgt bei gewöhnlicher T. wenn auch sehr langsam, doch vollständige Zerlegung unter Bildung von $HgSe + H_2$; bei H_2S ist hiezu eine T. von 550° erforderlich, und erklärt sich dies aus dem thermischen Verhalten der beiden Elemente. Während die Bildung von H_2S exothermisch ist, ist die von H_2Se endothermisch. Fabre (C. r. **103**. 131) findet die Bildungswärme für H_2Se aus glasigem Se im Mittel $= -9{,}44$ Cal.

H_2O absorbirt H_2Se reichlich, mehr als H_2S; die Lsg. reagirt schwach sauer, zersetzt sich an der Luft durch Oxydation und scheidet Se in rothen Flocken aus. J gibt HJ und Se; wenn im Ueberschusse vorhanden, verbindet es sich mit Se (Hautefeuille).

H_2Se gleicht völlig dem H_2S, gibt wie dieser Salze, Selenide. Diese entstehen auf trockenem Wege durch Zusammenschmelzen von Metallen mit Se oder durch Erhitzen derselben im Selendampf, Reduktion von Metalloxyden mit H_2Se, aus Metallchloriden mit Se oder H_2Se, durch Erhitzen von Seleniten oder Seleniaten mit H oder Kohle; auf nassem Wege durch Einwirkung von H_2Se auf die Lsgn. von Metallsalzen. Die auf letzterem Wege von Reeb (J. pharm. [4] **9**. 173) erhaltenen Selenide von As, Sb, Sn, Zn, Pb, Cu, Ag, Hg, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, U, Au, Pt gleichen bezüglich ihrer Löslichkeit den entsprechenden Sulfiden. HCl und H_2SO_4 entwickeln aus Seleniden H_2Se, HNO_3 oxydirt sie zu $\overset{II}{R}SeO_3$; schmelzende Alkalien und Alkalicarbonate geben lösl. Selenide und Selenite.

Selen und Sauerstoff.

Von Sauerstoffverbindungen des Se kennt man nur

Oxyde:	Säuren:
Selendioxyd SeO_2	Selenige Säure H_2SeO_3
—	Selensäure H_2SeO_4

ausserdem vielleicht ein Selenoxyd SeO, dem Berzelius den Rettiggeruch des verbrennenden Se zuschreibt.

Gleichzeitig Se, S und O enthaltende Verbindungen sind, gewissen Schwefelverbindungen entsprechend, bekannt:

Selenschwefeltrioxyd $SeSO_3$ entsprechend S_2O_3
Selenoschwefelsäure H_2SeSO_3 „ $H_2S_2O_3$
Selentrithionsäure $H_2SeS_2O_6$ „ $H_2S_3O_6$

Selenoxyd.

Entsteht angeblich beim Verbrennen von Se in Luft oder O, beim Erhitzen von Se mit SeO_2, auch bei der Einwirkung von HNO_3 und HCl auf sog. Schwefelselen (Berzelius l. c.) Sacc (A. ch. [3] **21.** 119) konnte den Körper nicht erhalten und vermuthet, dass der Geruch des verbrennenden Se nicht von diesem Oxyde, sondern von einer Spur H_2Se herrühre, die dabei entsteht.

Nach Berzelius farbloses Gas von durchdringendem Rettichgeruche, ohne Reaktion auf Lackmus, in H_2O wlösl., demselben den Geruch, aber keinen Geschmack verleihend. Die wässerige Lsg. wird von H_2S nicht gefällt.

Selendioxyd.

Selenigsäureanhydrid.

SeO_2; Konstitutionsformel $\overset{II}{Se}\begin{smallmatrix}-O\\-O\end{smallmatrix}>$ oder $\overset{IV}{Se}\begin{smallmatrix}=O\\=O\end{smallmatrix}$; MG. 110,79;
100 Thle. enthalten 71,19 Se, 28,81 O.

Geschichtliches. Wurde von Berzelius (l. c.) durch Verbrennen von Se in Luft oder O zuerst erhalten.

Entstehung und Darstellung. Bildet sich beim Verbrennen von Se in O, wobei sich eine weisse, bläulich-grün gesäumte Flamme zeigt; bei der Oxydation von Se mit HNO_3, auch mit Königswasser, bildet sich H_2SeO_3, nur Spuren von Selensäure (Fischer, P. A. **67.** 412). Um daraus SeO_2 rein zu erhalten, wird die salpetersaure Lsg. mit Aetzbaryt versetzt, so lange ein bleibender Niederschlag entsteht, dadurch Selensäure und etwa aus einem Schwefelgehalt des Se gebildete H_2SO_4 gefällt, filtrirt und die Lsg. zur Trockene gebracht. Dabei zerfällt

H_2SeO_3 in SeO_2 und H_2O; durch Sublimation erhält man weisse, lange Nadeln oder eine dichte durchscheinende kryst. Masse (Thomson, B. 2. 598). SG. = 3,9538 bei 15,7° (Clausnizer, A. 196. 265).

Bei gewöhnlichem Drucke nicht schmelzbar, etwas zusammenbackend; verflüchtigt sich unter dem Sied. des Vitriolöls, einen wie Cl gefärbten Dampf gebend. Geschmack rein sauer, hintenher brennend; als Dampf von stechend saurem Geruch (Berzelius).

Die Bildungswärme des SeO_2 ist nach Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. 2. 272) (Se, O_2) = + 57079 cal. Lösl. in H_2O unter Bildung von H_2SeO_3, auch in Alk.

Von PCl_3 bei 100 bis 130° wird SeO_2 zu Se reduzirt nach: $SeO_2 + 2PCl_3 = Se + 2POCl_3$; mit NH_3 bildet sich Se neben N nach: $3SeO_2 + 4NH_3 = 3Se + 4N + 6H_2O$ (Michaelis, Z. [2] 6. 460).

Selenige Säure.

H_2SeO_3; Konstitutionsformel $\overset{IV}{Se}\begin{matrix}-OH\\=O\\-OO\end{matrix}$ oder $HO-\overset{II}{Se}-O-OH$;

MG. 128,75; 100 Thle. enthalten 61,26 Se, 1,55 H, 37,19 O.

Bildet sich aus SeO_2 durch Aufnahme von H_2O; auch durch Zersetzung von $SeCl_4$ mit H_2O, wobei die zu erwartende $Se(OH)_4$ sofort ein H_2O verliert. Beim Verdunsten der Lsg. der H_2SeO_3 über konz. H_2SO_4, oder beim Erkalten der heiss gesättigten Lsg. bilden sich grosse, hexagonale Krystalle (Michaelis, Z. [2] 6. 465). SG. nach Clausnizer (A. 196. 265) = 3,0066. An der Luft verwittern sie (Weber, P. A. 118. 479), beim Erhitzen gehen sie leicht in SeO_2 über (Berzelius). Durch SO_2, Sulfite bei Gegenwart von HCl, $SnCl_2$, auch durch Metalle bei Gegenwart von Säuren, die dieselben lösen, somit durch H, wird leicht Se aus ihr abgeschieden; H_3PO_3 wirkt ebenso, nur langsamer (Rose, P. A. 113. 472); mit H_2S entsteht ein Gemenge von S und Schwefelselen, das der Formel SeS_2 (vergl. Schwefelselen) entspricht. Das Ammoniumsalz zerfällt in höherer T. nach: $3(NH_4)_2SeO_3 = 9H_2O + 2NH_3 + 3Se + 4N$; die Reaktion ist jedoch keine vollständige (Berzelius). In H_2O und Alk. llösl. (Berzelius).

H_2SeO_3 ist in hohem Maasse giftig; Hunde, die pro 1 kg Körpergewicht 0,003 g mit NaOH genau neutralisirte Säure erhalten, gehen rasch zu Grunde (Chabrié und Lapicque, Bl. [3] 3. 246).

Die Bildung aus SeO_2 ist nach Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. 2. 272) mit einer Wärmeabsorption von 918 cal. verbunden; die Bildung aus (Se, O_2, aq) = + 56336 cal. (Thomsen, ib. 270) und aus $SeCl_4$ = + 55986 cal. (Thomsen, ib. 317) ist exothermisch.

Die Konstitution der H_2SeO_3 ist dadurch sichergestellt, dass SeO_2Cl_2 und Natriumalkoholat, sowie Ag_2SeO_3 und Jodäthyl nur einen und denselben Aether $SeO\begin{matrix}-OC_2H_5\\-OC_2H_5\end{matrix}$ geben; sie differirt in dieser Beziehung von der H_2SO_3 (Michaelis und Landmann, A. 241. 150).

H_2SeO_3 ist eine zweibasische Säure, die zwei Reihen von Salzen (Selenite): neutrale R_2SeO_3 und saure $RHSeO_3$ gibt; auch basische

und übersaure Salze, Verbindungen von neutralen Salzen mit Metallhydroxyden, resp. H_2SeO_3 sind in grosser Zahl bekannt.

Die Neutralsalze der Alkalien reagiren alkalisch; besitzen nicht den der Säure eigenthümlichen, sondern rein salzigen Geschmack; die sauren Salze zeigen saure Reaktion. Durch Erhitzen werden einige Salze ganz, andere theilweise wie $PbSeO_3$, wieder andere gar nicht zersetzt. Durch Glühen mit Kohle oder H geben die Salze der Alkalien und Schwermetalle Selenide, die der Erden Se und das Metalloxyd (Berzelius); aus den Alkalisalzen entstehen nach Rathke (A. **152**. 181) fast nur Polyselenide, keine einfachen Selenide. Aus der wässerigen Lösung derselben fällt nach dem Ansäuern mit HCl durch SO_2 in der Kälte rothes, in der Wärme graues amorphes Se; ebenso werden sie wie die freie Säure durch Metalle zersetzt. Durch HCl werden sie nicht zerlegt; wohl aber durch H_2SO_4, H_3PO_4, H_3BO_3 in der Wärme. Die Neutralsalze von NH_4 und K sind zerfliesslich (Muspratt), das des Na llösl. in H_2O, die übrigen wlösl. oder unlösl.; in HNO_3 sind alle lösl. mit Ausnahme von Silber- und Bleisalz, die wlösl. sind (Berzelius); die sauren Salze sind sämmtlich in H_2O lösl. Die Mehrzahl der Salze ist von Berzelius (l. c.) und Muspratt (Soc. 2. 52) untersucht worden; die vollständigste Arbeit hat Nilson (Bl. [2] **21**. 253. **23**. 260, 353 und 494) geliefert.

Salze der H_2SeO_3.

$Sb_2(SeO_3)_3 . SeO_2$, saures Salz (Nilson).

$Bi(SeO_3)_3 . H_2SeO_3$, saures Salz (Nilson).

$Th(SeO_3)_2 . 8H_2O_2$, neutrales Salz Nilson).

$2Th(SeO_3)_2 . 3H_2SeO_3 . 13H_2O$ und **$Th(SeO_3)_2 . 3H_2SeO_3 . 5H_2O$**, saure Salze (Nilson).

K_2SeO_3, xH_2O, kryst. aus der syrupdicken Lsg. in vierseitigen, sehr zerfliesslichen Prismen oder Tafeln (Nilson); ist nur schwierig rein zu erhalten, da sich leicht Se abscheidet (Muspratt); beim Erhitzen zur gelben Flüss. schmelzbar, beim Abkühlen weiss erstarrend (Berzelius), llösl. in H_2O, durch Alk. daraus fällbar (Muspratt).

$KHSeO_3$ kryst. aus der syrupdicken Lsg. in federartigen Kryst. (Berzelius), in seidenglänzenden Kryst. (Muspratt), in sehr hygroskopischen Prismen, die bei 100° H_2O verlieren (Nilson); in H_2O llösl., in Alk. nur schwerlösl.; in der Hitze geht es in K_2SeO_3 über.

$KHSeO_3$, H_2SeO_3, nicht krystallisirbar, schnell zerfliesslich (Berzelius); glänzende, an der Luft unveränderliche Prismen, bei 100° unter Verlust von H_2O schmelzend (Nilson).

Na_2SeO_3 kryst. nur beim Abdampfen der wässerigen Lsg. bei 60° in tetragonalen Prismen (Nilson), in kleinen luftbeständigen Körnern (Berzelius); llösl. in H_2O, unlösl. in Alk. (Berzelius).

$Na_2SeO_3 . 5H_2O$ kryst. aus der syrupdicken Lsg. in kleinen Nadeln, auch grossen vierseitigen Prismen (Nilson).

$NaHSeO_3$ kryst. aus der syrupdicken Lsg. in büschelförmigen Nadeln (Berzelius), in strahligen, an der Luft unveränderlichen Prismen (Nilson); nicht verwitternd, schmilzt in der Hitze unter Verlust von H_2O zur gelben Flüss., erstarrt zur weissen strahligen Masse, gibt in Rothglut Na_2SeO_3 (Berzelius).

$Li_2SeO_3 . H_2O$, seideglänzende, schwerlösl. Nadeln, kryst. bei 60°, verliert bei 100° ½ H_2O (Nilson).

$LiHSeO_3$, Arragonit ähnliche Nadeln, bei 100° H_2O verlierend (Nilson).

$LiHSeO_3 . H_2SeO_3$, luftbeständige lange Prismen, bei 100° unter Verlust von H_2O schmelzend (Nilson).

$(NH_4)_2SeO_3$, wasserfrei (Berzelius, Muspratt), mit 1 H_2O (Nilson); vierseitige Säulen und Tafeln, auch federartige Kryst.; nach Nilson kleine Prismen, die an der Luft 18 % NH_3 verlieren; über Zersetzung siehe bei H_2SeO_3.

$(NH_4)HSeO_3$ wird durch Lösen des Neutralsalzes und Verdunsten unter Verlust von NH_3 als luftbeständige Nadeln erhalten (Berzelius).

$(NH_4)HSeO_3 . H_2SeO_3$, aus dem sauren Salze durch Zusatz von H_2SeO_3, nicht kryst., zerfliesslich (Berzelius); lange zerfliessliche Prismen (Nilson).

$CaSeO_3 . 2 H_2O$, durch Fällen von $CaCl_2$ mit Na_2SeO_3 als weisser Niederschlag, mikroskopische atlasglänzende Kryst., unter Verlust von 1 H_2O verwitternd (Nilson); durch Auflösen von $CaCO_3$ in wässeriger H_2SeO_3 als zartes kryst. Pulver, das 1⅓ H_2O enthalten soll (Berzelius).

$CaSeO_3 . H_2SeO_3 . H_2O$, durch Lösen von 1 CaO in 2 H_2SeO_3 und Kryst. über H_2SO_4, schöne monokline Säulen; luftbeständig; ziemlich lösl. in H_2O (Nilson).

$CaSeO_3 . SeO_2$ oder **$2 CaSeO_3 . H_2SeO_3 . SeO_2$**, durch Verdunsten der mit H_2SeO_3 versetzten Lsg. des vorigen bei 60° als grosse, unregelmässige, sechsseitige Tafeln; luftbeständig; llösl. in H_2O (Nilson).

$SrSeO_3 . 3 H_2O$, durch Fällen von $SrCl_2$ mit Na_2SeO_3 als krystallin. Pulver, luftbeständig; über H_2SO_4 wasserfrei (Nilson).

$SrSeO_3 . H_2SeO_3$, durch Lösen von 1 $SrCO_3$ in 2 H_2SeO_3; bei 50 bis 60° entstehen grosse glänzende monokline Säulen, luftbeständig; lösl. in kaltem und warmem H_2O (Nilson).

$BaSeO_3 . H_2O$, durch Fällen von $BaCl_2$ mit gesättigter Lsg. von K_2SeO_3 als weisses Pulver; nach Berzelius wasserfrei, nach Nilson mit 1 H_2O; wlösl. in H_2O.

$BaSeO_3 . SeO_2$, durch Lösen von $BaCO_3$ in wässeriger Lsg. von H_2SeO_3 im Ueberschuss; bei 40 bis 50° feine atlasglänzende Prismen; sehr wlösl. in kaltem, mehr in warmem H_2O (Nilson); durch NH_3 wird aus der Lsg. $BaSeO_3$ gefällt (Berzelius).

$BeSeO_3 . 2 H_2O$, durch Lösen der basischen Salze in H_2SeO_3 und Abdampfen zur Trockene; kugelige Massen; verliert bei 100° die Hälfte des H_2O (Nilson).

$BeSeO_3 . H_2SeO_3$ und **$BeSeO_3 . 2 H_2SeO_3$**, saure Salze (Nilson).

$3 BeO . 2 SeO_2 . 6 H_2O$; $2 BeO . SeO_2 . 4 H_2O$ und **$15 BeO . 6 SeO_2 . 30 H_2O$**, basische Salze siehe Nilson (l. c.) und Attersberg (J. 1873. 257 und Bl. [2] 24. 358).

$MgSeO_3 . 3 H_2O$, aus $MgCO_3$ und wässeriger Lsg. von H_2SeO_3 (Berzelius, Muspratt, A. 70. 275); körnig, auch kleine vierseitige Säulen und Tafeln; isomorph mit $MgSO_3$ und $MgCO_3 . 3 H_2O$; sehr wlösl. in heissem H_2O (Berzelius).

$MgSeO_3 . 6 H_2O$, durch Fällung von $MgCl_2$ mit Na_2SeO_3; aus mässig konz. Lsgn. sechsseitige rhombische Tafeln, aus verd. kurze Prismen (Nilson).

$MgSeO_3.7H_2O$, durch Fällung von wässerigen Lsgn. von H_2SeO_3 und Seleniten mit $MgCl_2$, NH_4Cl und NH_3 nach längerem Stehen als krystallin. Niederschlag; schwerlösl. in H_2O, llösl. in Mineralsäuren, auch Essigsäure (Hilger und v. Gerichten, Fr. **13.** 132 und 394).

$ZnSeO_3$, durch Fällung weisses in H_2O unlösl. Pulver, in HCl lösl., durch H_2O daraus fällbar (Berzelius).

$CdSeO_3$, aus $CdCl_2$ und $(NH_4)_2SeO_3$ als weisser Niederschlag (Muspratt), kleine unlösl. Prismen (Nilson).

$PbSeO_3$ findet sich natürlich; durch Fällen von $PbCl_2$ mit $(NH_4)_2SeO_3$ im Ueberschuss als weisses schweres Pulver, in starker Rothglut unter Entwickelung von SeO_2 in ein basisches Salz übergehend (Berzelius).

$CuSeO_3.2H_2O$, aus $CuSO_4$ und $(NH_4)HSeO_3$, kleine, seidenartige, grünblaue Kryst., in H_2O unlösl. (Berzelius), kleine bläuliche Prismen (Nilson).

$CuSeO_3.H_2SeO_3.2H_2O$, bläulichgrünes Pulver (Nilson).

Ag_2SeO_3, durch Fällung von $AgNO_3$ mit H_2SeO_3 als weisses Pulver, kryst. aus Lsg. in heisser verd. HNO_3 in Nadeln; in starker Glühhitze SeO_2, O und Ag gebend; sehr wlösl. in kaltem H_2O, etwas mehr in heissem; llösl. in HNO_3, daraus durch H_2O fällbar (Berzelius).

Hg_2SeO_3, durch Fällung von $Hg_2(NO_3)_2$ mit H_2SeO_3 oder Salzen, weisses Pulver; durch HCl in $HgCl_2$, H_2SeO_3 und Se zersetzt; in H_2O und H_2SeO_3 unlösl. (Berzelius).

$HgSeO_3$, durch Fällung weisses in H_2O unlösl. Pulver.

$HgSeO_3.H_2SeO_3$, durch Lösen des vorigen in H_2SeO_3; grosse längsgestreifte Säulen; llösl. in H_2O (Berzelius).

$Y_2(SeO_3)_3.12H_2O$, neutrales Salz und **$Y_2(SeO_3)_3.H_2SeO_3.3H_2O$**, saures Salz siehe bei Nilson (l. c.), Cleve (J. **1874.** 260).

$La_2(SeO_3)_3.2H_2SeO_3.4H_2O$, **$La_2(SeO_3)_3.3H_2SeO_3.4H_2O$**, saure Salze und **$La_6Se_8O_{25}.28H_2O$**, basisches Salz (Nilson).

$Ce_2(SeO_3)_3.12H_2O$, neutrales Salz, **$Ce_2(SeO_3)_3.H_2SeO_3.5H_2O$** und **$Ce_2(SeO_3)_3.3H_2SeO_3.2H_2O$**, saure Salze, **$Ce_4Se_5O_{16}.3H_2O$**, basisches Salz (Nilson l. c., Jolin, J. **1874.** 255).

$Di_2(SeO_3)_3.H_2SeO_3.8H_2O$ und **$2Di_2(SeO_3)_3.3H_2SeO_3.18H_2O$**, saure Salze und **$Di_6Se_8O_{25}.28H_2O$**, basisches Salz (Nilson, Cleve).

$Er_2(SeO_3)_3.9H_2O$, neutrales Salz und **$Er_2(SeO_3)_3.H_2SeO_3.3H_2O$**, saures Salz (Nilson, Högland, Dissert. Stockholm **1872**).

$Al_2(SeO_3)_3.7H_2O$, neutrales Salz, aus dem basischen durch Zusatz von H_2SeO_3; wlösl. in H_2O (Nilson).

$Al_8Se_9O_{30}.36H_2O$, basisches Salz, aus überschüssigem $Al_2(SO_4)_3$ und Na_2SeO_3 als amorpher Niederschlag; trocken ein leichtes Pulver (Nilson).

$2Al_2(SeO_3)_3.3H_2SeO_3.12H_2O$, saures Salz, aus dem basischen durch Zusatz von H_2SeO_3 zum Gummi lösl., durch H_2O daraus krystallin. fällbar (Nilson).

$Al_2(SeO_3)_3.3H_2SeO_3.2H_2O$, saures Salz, durch Ueberschuss von H_2SeO_3 entstehend (Nilson).

$In_2(SeO_3)_3.6H_2O$, neutrales Salz, **$In_2(SeO_3)_3.3H_2SeO_3.4H_2O$** und **$2In_2(SeO_3)_3.3H_2SeO_3.12H_2O$**, saure Salze, **$In_8Se_9O_{30}.64H_2O$**, basisches Salz (Nilson).

$MnSeO_3.2H_2O$, durch Fällung als weisses feines Pulver zu erhalten (Berzelius, Muspratt, Nilson).

$FeSeO_3$, durch Fällung weisser Niederschlag; mit HCl in Fe_2Cl_6, H_2SeO_3 und Se zerfallend.

$FeSeO_3 . H_2SeO_3$, mit H_2SeO_3 aus dem vorigen; wlösl. in H_2O (Berzelius).

$Fe_2(SeO_3)_3 . 7H_2O$, neutrales Salz, **$Fe_2(SeO_3)_3 . H_2SeO_3 . 7H_2O$**, saures Salz und **$Fe_6Se_8O_{25} . 28H_2O$**, basisches Salz (Berzelius, Nilson).

$CoSeO_3 . 2H_2O$, neutrales Salz, als blaurother amorpher Niederschlag.

$CoSeO_3 . SeO_2$, saures Salz als kleine rothe Prismen (Nilson), als durchsichtiger purpurrother Firniss beim Abdampfen der Lsg. (Berzelius).

$NiSeO_3 . 2H_2O$, neutrales Salz, durch Fällung als weisser Niederschlag, nach dem Trocknen apfelgrünes Pulver (Berzelius), krystallin. Pulver (Nilson).

$NiSeO_3 . H_2SeO_3 . 2H_2O$, saures Salz, grüne in H_2O lösl. gummiartige Masse (Berzelius), vierseitige Prismen (Nilson).

$NiSeO_3 . H_2SeO_3 . SeO_2$, saures Salz, aus vorigem durch Zusatz von H_2SeO_3, kleine Tafeln (Nilson).

$Cr_2(SeO_3)_3 . H_2SeO_3 . 12H_2O$, saures Salz und **$Cr_8Se_9O_{30} . 64H_2O$**, basisches Salz (Nilson).

Erkennung. Die freie Säure, sowie die mit HCl angesäuerten Lsgn. der Salze geben mit H_2S einen ursprünglich citronengelben, durch Erhitzen dunkelgelb bis zinnoberroth werdenden Niederschlag, der S und Se in wechselnden Mengen enthält. Derselbe ist in Schwefelammonium lösl. Durch SO_2 entsteht ein in der Kälte rother, beim Kochen sich schwarz färbender Niederschlag von Se. Durch Zn, Fe tritt allmählich, durch $SnCl_2$ sofort Reduktion zu Se ein. Das Bariumsalz ist in neutraler Flüss. unlösl., in HCl lösl.

Selensäure.

H_2SeO_4; Konstitutionsformel $\overset{VI}{Se}\begin{matrix}-OH\\=O\\=O\\-OH\end{matrix}$ oder $HO-\overset{II}{Se}.O.OH$; MG. 144,71;

100 Thle. enthalten 54,50 Se, 1,38 H, 44,12 O.

Geschichtliches. Von Mitscherlich (P. A. 9. 623; A. B. 1855. 409) entdeckt. Das der H_2SeO_4 entsprechende Anhydrid SeO_3 ist nicht bekannt. Gerichten (A. 168. 214) glaubt, es einmal erhalten zu haben, als er ein Gemenge von SeO_2 und O über glühenden Platinschwamm leitete; dabei entstand ein dem SO_3 ähnlicher Anflug, der sich unter Zischen in H_2O löste, und dessen Lsg. die Reaktionen der H_2SeO_4 und H_2SeO_3 gab.

Bildung und Darstellung. H_2SeO_4 kann aus Se weder durch NHO_3, noch Königswasser erhalten werden; es bildet sich nur H_2SeO_3. Wird Se oder SeO_2 mit Salpeter geschmolzen (Berzelius), oder durch die Lsg. von Selenigsäuresalzen Cl geleitet (Mitscherlich, P. A. 9. 623), eine durch Zersetzung von Ag_2SeO_3 mit Br im Ueberschuss erhaltene Lsg. von H_2SeO_3 mit Br erw. (Thomsen, B. 2. 598), oder H_2SeO_3 mit

HClO (Balard), mit $K_2Cr_2O_7$, PbO_2, MnO_2 erw. (Wohlwill, A. **114**. 169), so entstehen Salze der Selensäure. Aus einer Lsg. von H_2SeO_4 oder deren Alkalisalzen lässt sich durch $Pb(NO_3)_2$ unlösl. $PbSeO_4$, durch $Ba(NO_3)_2$ unlösl. $BaSeO_4$ erhalten, und durch Zerlegung dieser Salze mit H_2S, resp. H_2SO_4 erhält man eine Lsg. von H_2SeO_4. Die Zerlegung des Bleisalzes ist nach Wohlwill eine sehr unvollständige, die des Baryumsalzes liefert leicht eine H_2SO_4 enthaltende H_2SeO_4. Nach Hauer (A. W. **39**. 399) stellt man zweckmässiger aus Na_2SeO_4 mit $Ca(NO_3)_2$ $CaSeO_4$ dar, und zersetzt dieses mit C_2CdO_4 (Cadmiumoxalat), wodurch lösl. $CdSeO_4$ erhalten wird, das sich mit H_2S leicht und vollständig in CdS und H_2SeO_4 zerlegen lässt. Wohlwill (l. c.) empfiehlt, aus H_2SeO_3 durch Kupferkarbonat $CuSeO_3$ darzustellen und zu dem in H_2O suspendirten blauen Niederschlage Cl zu leiten, wodurch lösl. $CuSeO_4$ und $CuCl_2$ entstehen, die durch Krystallisation getrennt werden können.

Wird $CuSeO_4$ mit H_2S zerlegt und das gefällte CuS ausgewaschen, so findet etwas Oxydation statt und nach Topsoë (Inaug.-Diss. **1870**. Kopenhagen) ist auf diesem Wege erhaltene H_2SeO_4 H_2SO_4 haltig.

Gerichten (l. c.) hat desshalb das ältere Mitscherlich'sche Verfahren angewendet, und gefunden, dass $PbSeO_4$ durch einen tüchtigen Strom von H_2S gut zerlegt wird. Zur Trennung von H_2SeO_4 und H_2SO_4 empfiehlt er die Baryumsalze darzustellen; durch K_2CO_3 in der Kälte wird bekanntlich $BaSO_4$ nicht zerlegt, wohl aber $BaSeO_4$, so dass K_2SeO_4 frei von K_2SO_4 erhalten wird.

Eigenschaften. Die wässerige Lsg. der H_2SeO_4 konnte nach Berzelius durch Abdampfen nur bis zu einem Gehalte von 96% Hydrat, nach Fabian (A. Suppl. **1**. 243) durch Konzentriren im Vakuum bis auf 97,4% gebracht werden. Cameron und Macallan (Ch. N. **59**. 219) erhielten durch Abdampfen auf dem Wasserbade eine Säure von 83,68% Hydrat, die durch Erhitzen in einem möglichst vollkommenen Vakuum bis 180° und darauf folgendes Abkühlen zu einer steinharten kryst. Masse von reiner H_2SeO_4 erstarrte.

Durch Erhitzen auf 250° wurde eine Säure mit 97,75% H_2SeO_4 erhalten, die bei —51,5° kryst.

Reine H_2SeO_4 ist eine weisse, kryst. Masse, die bei 58° zu einem farblosen Oele schmilzt; die Flüss. neigt zur Ueberschmelzung, und kann unter Umständen bis auf 5° abgekühlt werden, ohne zu erstarren; ein hineingeworfenes Kryställchen bringt sie sofort zum Krystallisiren. Die Kryst. sind hexagonale Prismen. Mit H_2O vereinigen sie sich unter Erwärmung und Kontraktion; auf organische Substanzen wirkt H_2SeO_4 wie konz. H_2SO_4, gibt mit Alk. Aethylen, mit Glycerin Akrolein. Die überschmolzene Säure hat SG. = 2,6083; die kryst. SG. = 2,9508.

Durch Zufügen der berechneten Menge H_2O entsteht das Hydrat H_2SeO_4, H_2O, das auf —38° abgekühlt, eine feste weisse Masse darstellt, die wiederholt umkryst. bei 25° schmilzt, und Neigung zur Ueberschmelzung zeigt; solche Säure hat bei 15° SG. = 2,3557; die feste hat SG. = 2,6273; Sieden beginnt bei 205°, gibt sie mit steigender T. mehr Säure ab, während eine verdünntere Säure bis 205° nur H_2O abgibt (Cameron und Macallan, Ch. N. **59**. 232).

Höhere Hydrate existiren wahrscheinlich, sind aber nicht isolirt worden.

Die Bildungswärme fand Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. 2. 274) für: (Se, O_3, aq) = +76660 cal., (SeO_2, aq, O) = +20500 cal.

Konz. H_2SeO_4 ist, wie H_2SO_4, eine dicke Flüss., zieht H_2O aus der Luft an und mischt sich damit unter Wärmeentwickelung (Mitscherlich); bei 285° beginnt sie, in SeO_2, O und H_2O zu zerfallen; beim Destilliren im Vakuum bleibt ein Gemenge von H_2SeO_4 und SeO_2 zurück, verd. H_2SeO_4 und SeO_2 gehen über. Sie löst S in der Wärme mit tiefblauer Farbe; die Flüss. zersetzt sich mit H_2O unter Abscheidung von S und Se. Se wird mit grüner Farbe gelöst; bis 75° erw. ist die Lsg., die vielleicht eine neue Se-Verbindung enthält, unveränderlich, weiterhin tritt Zersetzung ein. Te gibt eine purpurrothe Färbung, die schon bei 10° verschwindet (Cameron und Macallan, Ch. N. 59. 267).

Verd. H_2SeO_4 entwickelt mit Zn und Fe H; konz. H_2SeO_4 löst in der Wärme Cu, auch Au, wobei sie selbst z. Th. in H_2SeO_3 übergeht. Von allen Halogenwasserstoffsäuren, auch HCl, wird sie reduzirt.

H_2SeO_4 ist eine zweibasische Säure, gibt zwei Reihen von Salzen (Seleniate): neutrale R_2SeO_4 und saure $RHSeO_4$, auch Doppelsalze. Die Salze sind mit denen der H_2SO_4, H_2CrO_4 und H_2MnO_4 isomorph.

Die Avidität ist nach Thomsen (therm. Unters. Bd. 1. 169) für NaOH etwas kleiner als die der H_2SO_4, beträgt 0,45 (HCl oder HNO_3 = 1).

Die Konstitution ist, analog derjenigen der H_2SO_4, $\overset{VI}{Se}\begin{matrix}-OH \\ =O \\ =O \\ -OH\end{matrix}$ oder $HO-\overset{II}{Se}-O-O-OH$.

Salze der H_2SeO_4.

K_2SeO_4, durch Schmelzen von SeO_2 oder Selenmetallen mit KNO_3; krystallographisch und optisch (Topsöe und Christiansen, Vidensk. Selsk. Skr. [5] 9. 682) mit K_2SO_4 gleich; fast gleich in kaltem und warmem H_2O lösl.; kryst. rhombisch (Mitscherlich, P. A. **18**. 168), SG. 3,052 (Topsöe, Tidskr. for Phys. og Chem. 8. 203).

$KHSeO_4$, durch Zusatz von H_2SeO_4 zur Lsg. von K_2SeO_4; über H_2SO_4 kryst. zuerst Blättchen, dann grosse farblose, rhombische, mit $KHSO_4$ isomorphe Kryst. (vergl. Topsöe, Selensaure Salze, Kopenhagen **1870**. 13).

Na_2SeO_4 kryst. aus der wässerigen Lsg. bei über 40°; rhombisch, mit Na_2SO_4 isomorph (Mitscherlich, P. A. **12**. 138); ist wie dieses in H_2O von 33° am meisten lösl. (Mitscherlich, P. A. **11**. 325).

$Na_2SeO_4 . 10H_2O$, beim Verdunsten der Lsg. an der Luft bilden sich kleine, körnige, flächenreiche, zerfressen aussehende Kryst., auch grosse, durchsichtige, mit dem Sulfat isomorphe, monokline Kryst. (Mitscherlich, v. Hauer, A. W. 39. 299), die an trockener Luft selbst bei niederer T. verwittern; SG. 1,584 auch mehr wegen Bläschen mit Mutterlauge in den Kryst.; llösl. in H_2O, gibt leicht übersättigte Lsgn. (Topsöe, Selensaure Salze).

$Li_2SeO_4 . H_2O$, kleine farblose monokline Kryst., isomorph mit dem analogen Sulfat; SG. 2,439; luftbeständig; llösl. in H_2O (Topsöe).

$(NH_4)HSeO_4$, aus überschüssiger H_2SeO_4 und NH_3; beim langsamen Abkühlen grosse rhombische Kryst.; SG. 2,162 (Topsöe).

$CaSeO_4.2H_2O$, durch Fällen von K_2SeO_4 mit $Ca(NO_3)_2$, Lösen des Niederschlags in kaltem H_2O und Ausscheiden durch Erhitzen; durchsichtige monokline Kryst., isomorph mit Gips (Mitscherlich, P. A. **11**. 331; Hauer); SG. 2,676 (Topsöe); wenn wasserfrei, erhärtet er mit H_2O; in heissem H_2O weniger lösl. als in kaltem (Hauer, A. W. **39**. 299).

$CaSeO_4$, durch Zusammenschmelzen von Na_2SeO_4 mit $CaCl_2$, langsames Abkühlen und Auswaschen der Schmelze; schöne farblose oder milchweisse Kryst., die an Anhydrit erinnern; SG. 2,93 (Michel, C. r. **106**. 878).

$SrSeO_4$, erhalten wie voriges; Kryst. sind denen des natürlichen Coelestin täuschend ähnlich, auch optisch damit in völliger Uebereinstimmung (Michel l. c.).

$BaSeO_4$, durch Fällung weisses amorphes Pulver; SG. 4,67 bei 20° (Schafařik); durch Schmelzen von $BaCl_2$ und Na_2SeO_4 bis 4 mm grosse, rhombische, durchsichtige, bläulich-grüne Kryst.; SG. 4,75, völlig gleich dem natürlichen (Michel l. c.); bei hoher T. in $BaSeO_3$ übergehend, durch H zu BaSe reduzirbar (Berzelius, P. A. **32**. 11); CO verwandelt es in Glühhitze in Se und $BaCO_3$ (Stammer, P. A. **82**. 135); in H_2O und verd. Säuren leichter lösl. als $BaSO_4$ (Rose); wird beim Kochen mit HCl vollständig in $BaSeO_3$ übergeführt (Pettersson, Fr. **12**. 287); Na_2CO_3 und K_2CO_3 zersetzen es in der Kälte in 24 Stunden ganz (Rose, P. A. **95**. 426 und **113**. 484).

$BeSeO_4.4H_2O$, aus H_2O in farblosen rhombischen Kryst.; SG. 2,029 (Topsöe, A. W. **66**. 2; Atterberg, Bl. [2] **24**. 358); mit $BeSO_4$ bildet es Mischkryst. (Topsöe).

$MgSeO_4.6H_2O$, durch Kryst. zwischen 6 und 8° (Berzelius), über 15° (Mitscherlich, P. A. **11**. 327); in Krystallformen und Löslichkeit dem $MgSO_4.6H_2O$ gleich; bei 4°, resp. unter 15° (Mitscherlich) zerfliessliche Prismen, wahrscheinlich dem $MgSO_4.7H_2O$ entsprechend; SG. 1,928 (Topsöe).

$ZnSeO_4.7H_2O$, mit $NiSO_4$ und $NiSeO_4$ isomorph (Mitscherlich, P. A. **12**. 144); mit $6H_2O$ tetragonale Kryst. (Topsöe, P. A. Ergz.-Bd. **6**. 529).

$CdSeO_4.2H_2O$, kleine tafelförmige Kryst. (Topsöe und Christiansen, P. A. Ergz.-Bd. **6**. 550).

$PbSeO_4$, durch Fällung amorpher Niederschlag; durch Erhitzen desselben mit einem Gemische von KNO_3 und $NaNO_3$ auf 300° kryst., dem natürlichen $PbSO_4$ ganz ähnlich (Michel l. c.).

$CuSeO_4.5H_2O$, mit $CuSO_4.5H_2O$ isomorph (Mitscherlich).

Ag_2SeO_4, analog dem mit Ag_2SO_4 (Mitscherlich).

$Y_2(SeO_4)_3.8H_2O$, grosse, farblose, monokline Kryst. (Cleve, Bl. [2] **21**. 344; J. **1874**. 260); Messungen (Topsöe); SG. 2,895 (Topsöe), 2,915 (Pettersson); llösl. in H_2O; mit $9H_2O$ gibt es grosse, farblose, sechsseitige Tafeln, an der Luft verwitternd (Cleve).

$La_2(SeO_4)_3.6H_2O$, kleine, sternförmig gruppirte Prismen; llösl. in kaltem H_2O (Cleve, Bl. [2] **21**. 196); SG. 3,48 (Pettersson); kryst. auch mit mehr H_2O, vielleicht 10 (Cleve) und 12 Mol. (Smith. Ueber Didym und Lanthan, Göttingen 1876).

$Ce_2(SeO_4)_3.6H_2O$, feine Nadeln (Jolin, J. **1874**. 255); mit $9H_2O$

kleine Nadeln (Jolin); mit $12H_2O$ sehr llösl., blumenkohlartige mikroskopische Kryst. (Jolin); alle sind in kaltem H_2O leichter lösl. als in heissem.

$Di_2(SeO_4)_3 . 5H_2O$ oder **$6H_2O$**, feine, glänzende, sternförmig gruppirte rothe Prismen (Cleve, Smith).

$Er_2(SeO_4)_3 . 8H_2O$, durch Verdunsten bei 80 bis 90° llösl., rosenrothe Kryst. (Cleve), sechsseitige monokline Tafeln, mit den Sulfaten und Seleniaten von Y und Di isomorph (Topsöe); SG. 3,516 (Topsöe), 3,513 (Pettersson). Kryst. auch mit $9H_2O$ in sehr glänzenden, rhombischen Tafeln (Cleve, Topsöe); SG. 3,171.

$Al_2(SeO_4)_3$ verhält sich wie $Al_2(SO_4)_3$, gibt entsprechende basische Salze (Berzelius).

$MnSeO_4 . 2H_2O$, kleine Tafeln ähnlich wie $CdSeO_4$ (Topsöe und Christiansen).

$CoSeO_4 . 6H_2O$, mit dem $CoSO_4$ isomorph (Berzelius); Kryst. von der Form des entsprechenden Magnesiumsalzes (Topsöe und Christiansen).

$NiSeO_4 . 6H_2O$, mit $NiSO_4$ und $ZnSeO_4$ isomorph (Mitscherlich, P. A. **12**. 144); tetragonale Kryst. (Topsöe und Christiansen).

Doppelsalze.

Von Topsöe und Christiansen wurden untersucht folgende:

$MgSeO_4$, $(NH_4)_2SeO_4 + 6H_2O$
$MgSeO_4$, $K_2SeO_4 + 6H_2O$
$ZnSeO_4$, $(NH_4)_2SeO_4 + 6H_2O$
$ZnSeO_4$, $K_2SeO_4 + 6H_2O$
$CuSeO_4$, $(NH_4)_2SeO_4 + 6H_2O$
$CuSeO_4$, $K_2SeO_4 + 6H_2O$
$FeSeO_4$, $(NH_4)_2SeO_4 + 6H_2O$
$CoSeO_4$, $K_2SeO_4 + 6H_2O$
$NiSeO_4$, $(NH_4)_2SeO_4 + 6H_2O$
$NiSeO_4$, $K_2SeO_4 + 6H_2O$

Von Gerichten (A. **168**. 214) die beiden Reihen von isomorphen Doppelsalzen $\overset{I}{R}_2SeO_4 + \overset{II}{R}SO_4 + 6H_2O$ und $\overset{I}{R}_2SeO_4 + \overset{II}{R}SO_4 + 6H_2O$, in denen $\overset{I}{R}$ nur K, $\overset{II}{R}$ Mg, Zn, Cd, Cu, Mn, Fe, Co, Ni ist.

Von Alaunen sind bekannt nach Weber und besonders Gerichten (l. c.), Pettersson (B. **6**. 1466), Fabre (C. r. **105**. 114):

Al_2-Alaune mit K, Na, NH_4, Cs, Rb, Tl, organ. Aminen
Cr_2-Alaune mit K, Na, NH_4, Cs, Rb, Tl, organ. Aminen

Fe_2-Alaune, in denen nur H_2SeO_4 vorkommt, konnte Pettersson nicht erhalten; dafür existiren aber Alaune, die H_2SO_4 und H_2SeO_4 enthalten, nach Gerichten (l. c.):

$Al_2(SO_4)_3 + K_2SeO_4 + 24H_2O$
$Mn_2(SO_4)_3 + K_2SeO_4 + 24H_2O$
$Fe_2(SO_4)_3 + K_2SeO_4 + 24H_2O$
$Cr_2(SO_4)_3 + K_2SeO_4 + 24H_2O$
$Al_2(SeO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O$
$Fe_2(SeO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O$
$Cr_2(SeO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O$

Halogenderivate der Selensäure sind nicht bekannt.

Erkennung. H_2SeO_4 wird weder in alkal. noch saurer Lsg. durch H_2S oder Schwefelammonium gefällt; SO_2 reduzirt sie nicht. Mit HCl zersetzt sie sich in der Wärme zu H_2SeO_3, H_2O und Cl_2, und kann die Bildung des Cl durch Entfärbung von Indigolösung erkannt werden. Durch $BaCl_2$ wird in HNO_3 unlösl. $BaSeO_4$ gefällt, das durch Kochen mit HCl unter Entwickelung von Cl gelöst wird; mit K_2CO_3 tritt in der Kälte Zerlegung von $BaSeO_4$ ein. Beide Reaktionen können zur Unterscheidung von $BaSO_4$ dienen.

Selen und Chlor.

Es sind nur zwei Verbindungen, Se_2Cl_2 und $SeCl_4$, bekannt.

Einfach-Chlorselen.

Selenmonochlorid, Selenchlorür.

Se_2Cl_2; Konstitutionsformel $\begin{matrix}Cl—Se\\Cl—Se\end{matrix}>$; MG. 228,48;
100 Thle. enthalten 69,04 Se, 30,96 Cl.

Geschichtliches. Von Berzelius gelegentlich seiner Untersuchungen über Se (vergl. dieses) entdeckt.

Entstehung und Darstellung. Bildet sich durch Einwirkung von Cl auf Se, wobei Erwärmung eintritt, als braune Flüss.; bei fortgesetzter Einwirkung von Cl bildet sich festes $SeCl_4$. Durch Einwirkung von PCl_5 auf Se, Selenantimon, Selenphosphor, sowie von PCl_3 auf $SeCl_4$ (Baudrimont, A. ch. [4] 2. 5); durch Einwirkung von PCl_5 auf überschüssiges SeO_2 (Michealis, Z. [2] 6. 460); auch aus Se und S_2Cl_2 (Rathke, A. **152**. 181) entstehend.

Ferner durch Zersetzung von Schwefelselensesquioxyd mit HCl nach: $2SSeO_3 + 2HCl = SSeO_3, SeCl_2 + H_2SO_3$ und $SSeO_3, SeCl_2 + HCl = Se_2Cl_2 + SO_2(OH)Cl$ (Divers und Shimosé, Ch. N. **49**. 212). Am leichtesten wird es nach Michaelis (l. c.) rein erhalten durch Einwirkung von Se auf $SeCl_4$ bei 100° im geschlossenen Rohre.

Eigenschaften. Durchsichtige, dunkelbraune, ölige Flüss., die sich beim Destilliren nach: $2Se_2Cl_2 = SCl_4 + 3Se$ zersetzt. In H_2O sinkt es unter und zersetzt sich allmählich nach: $2Se_2Cl_2 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 3Se + 4HCl$ (Berzelius). Von P wird es unter Bildung von Se zersetzt (Baudrimont l. c.).

Se_2Cl_2 löst in der Wärme alle Modifikationen von Se; beim Erkalten scheidet sich Se in schwarzen, in CS_2 unlösl. Massen ab (Rathke l. c.).

Die Molekulargrösse will Chabrié (C. r. **110**. 460) durch die D. sichergestellt und bei Bestimmung derselben keine Zersetzung beobachtet haben; die erhaltenen Zahlen stimmen auf Se_2Cl_2.

Die Bildungswärme hat Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. 2. 314) zu + 22150 cal. gefunden.

Der Dampf des Se_2Cl_2 gibt nach Gernez (C. r. **74**. 1190) ein Spectrum mit einer grösseren Zahl von Linien in Grün, Blau und Violett.

Vierfach-Chlorselen.

Selentetrachlorid, Selenchlorid, Zweifach-Chlorselen.

$SeCl_4$; Konstitutionsformel $\overset{IV}{Se}\begin{matrix}-Cl\\-Cl\\-Cl\\-Cl\end{matrix}$; MG. 220,35; 100 Thle. enthalten 35,79 Se, 64,21 Cl.

Geschichtliches. Gleichzeitig mit Se_2Cl_2 dargestellt.

Entstehung und Darstellung. Entsteht bei anhaltender Einwirkung von Cl auf Se, wobei intermediär Se_2Cl_2 sich bildet; beim Erhitzen von Seleniaten mit NaCl und H_2SO_4 neben freiem Cl (Rose, P. A. **27**. 575); bessere Resultate erhält man durch Einwirkung von PCl_5 auf SeO_2, wobei zuerst nach: $SeO_2 + PCl_5 = SeOCl_2 + POCl_3$, Selenylchlorür, entsteht, das sich weiterhin umsetzt, nach: $3SeOCl_2 + 2POCl_3 = 3SeCl_4 + P_2O_5$ (Michaelis, Z. [2] **6**. 460).

Auch aus $SeOCl_2 + SOCl_2 = SO_2 + SeCl_4$ bildet es sich leicht (Michaelis l. c.). Aus Selenblei in Rothglut durch Einwirkung von PCl_5 erhielt es Baudrimont (l. c.).

Hellgelbe Krystalle, die sich verflüchtigen ohne zu schmelzen (Evans und Ramsay, Soc. **45**. 62). D. wurde gefunden von Clausnizer (A. **196**. 265) = 3,92 bei 218°, von Evans und Ramsay (l. c.) = 3,81 bei 180°, berechnet für $SeCl_4$ 7,63; es tritt somit Dissocation beim Vergasen ein. Clausnizer hält die Zersetzung nach: $2SeCl_4 = Se_2Cl_2 + 3Cl_2$ für wahrscheinlich; Chabrié (Bl. [3] **2**. 803) bestätigt die Zersetzung im Sinne dieser Gleichung, indess Ramsay (Bl. [3] **3**. 783) die Abscheidung von Se beobachtet haben will, was Chabrié (Bl. [4] **4**. 178) bei Wiederholung der Versuche nicht bestätigen konnte.

In CS_2 unlösl., lösl. in heissem $POCl_3$, daraus in Würfeln krystallisirend; mit wenig H_2O liefert es hexagonale Krystalle von H_2SeO_3 (Berzelius, A. **9**. 225; Michaelis l. c.), indem zuerst $SeOCl_2$ gebildet wird (R. Weber, P. A. **108**. 615). Mit H_2S bilden sich HCl und Schwefelselen (R. Weber); SeO_2 gibt $SeOCl_2$ (Weber); NH_3 zersetzt es unter Bildung von Se, N und HCl, unter gewissen Bedingungen entsteht auch Selenstickstoff (vergl. diesen; Espenschied, A. **113**. 101). P bildet $SeCl_4 . 2PCl_5$, wenn im Ueberschuss Se und PCl_3, PCl_5 vereinigt sich mit $SeCl_4$ direkt zu $SeCl_4 . 2PCl_5$ (Baudrimont); mit As_2O_3 erw. entstehen $AsCl_3$ und andere Produkte (Weber). Die Bildungswärme ist nach Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. 2. 315) = + 46156 cal., die Lsg.-Wärme ($SeCl_4$, aq) = 30370 cal. (ib. 316).

Selenylchlorür.

Selenoxychlorid.

$SeOCl_2$; Konstitutionsformel $\overset{IV}{Se}\begin{matrix}-Cl\\=O\\-Cl\end{matrix}$ oder Cl—Se—O—Cl; MG. 165,57.

Wie bei H_2SO_3, so ist auch bei H_2SeO_3 nur das Chlorid bekannt, in welchem beide OH-Gruppen durch Cl ersetzt sind.

Wurde von Weber (P. A. **108**. 615) nach: $SeO_2 + SeCl_4 = 2SeOCl_2$ bei 150° im geschlossenen Rohre erhalten; entsteht auch durch Einwirkung feuchter Luft auf $SeCl_4$ (Weber); beim Erhitzen von SeO_2 mit NaCl nach: $2SeO_2 + 2NaCl = SeOCl_2 + Na_2SeO_3$. (Cameron und Macallan, Ch. N. **59**. 267).

Vorübergehend bildet es sich nach Michaelis (Z. **1870**. 460) auch aus SeO_2 und PCl_5 nach: $SeO_2 + PCl_5 = SeOCl_2 + POCl_3$, die Reaktion bleibt aber in diesem Stadium nicht stehen, sondern nach: $3SeOCl_2 + 2POCl_3 = 3SeCl_4 + P_2O_5$ entsteht unter Festwerden der anfänglich verflüssigten Masse $SeCl_4$.

Schwach gelbe, an der Luft rauchende Flüss., die unter 0° zu einer krystallinischen Masse vom S. = 10° erstarrt (Michaelis l. c.). Sied. 179,5° (korr.) (Michaelis); nach Clausnizer (A. **196**. 265) ist Sied. bei 735 mm 175 bis 176°; nach Weber gegen 220°. SG. = 2,44 (Weber l. c.), 2,443 bei 13° (Michaelis).

Mit H_2O setzt es sich zu H_2SeO_3 und HCl um (Weber); mit NH_3 bilden sich Se und N neben SeO_2 und NH_4Cl (Michaelis). Mit Thionylchlorür entsteht $SeCl_4$ nach: $SeOCl_2 + SOCl_2 = SeCl_4 + SO_2$, PCl_3 zersetzt es nach: $3SeOCl_2 + 3PCl_3 = SeCl_4 + Se_2Cl_2 + 3POCl_3$, mit $POCl_3$ nach: $3SeOCl_2 + 2POCl_3 = 3SeCl_4 + P_2O_5$ (Michaelis l. c.).

Verbindung des Selendioxyds mit HCl.

Nach Ditte (C. r. **83**. 56 und 223) gibt SeO_2 mit trockenem HCl unter beträchtlicher Wärmeentwickelung eine schwach gelbliche Flüss., die $SeO_2 + 2HCl$ ist; von 26° an entwickelt sich daraus HCl, bei gewöhnlicher T. wird aber noch mehr HCl absorbirt, und es entsteht eine hellgelbe feste Masse, die $SeO_2 + 4HCl$ ist, und durch Erwärmen in $SeO_2 + HCl$ übergeht. Bei 106° ist die Dissociationsspannung gleich 1 Atm.; in H_2O ohne Gasentwickelung lösl.

Selen und Brom.

Es sind die beiden, den Chlorverbindungen entsprechenden Bromide Se_2Br_2 und $SeBr_4$ bekannt; ausserdem zwei Chlor und Brom enthaltende Körper $SeCl_3Br$ und $SeClBr_3$.

Einfach-Bromselen.

Selenmonobromid, Selenbromür.

Se_2Br_2; Konstitutionsformel Br—Se—Se—Br; MG. 317,26; 100 Thle. enthalten 49,72 Se, 50,28 Br.

Entsteht durch direkte Vereinigung von Se und Br in aeq. Mengen (Serullas, A. ch. **35**. 340); pulveriges Se erh. sich stark mit Br, wesshalb es gut ist, die Reaktion in Gegenwart von CS_2 sich vollziehen zu lassen; entsteht auch aus Se_2Br_4 und Se.

Dunkelrothe, in dickeren Schichten schwarze, undurchsichtige Flüss., im Geruche dem Se_2Cl_2 ähnlich; SG. = 3,604 bei 15°; zwischen 225° und 230° flüchtig unter weitgehender Zersetzung in Br, $SeBr_4$ und Se; mit H_2O zerfällt es nach: $2Se_2Br_2 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 3Se + 4HBr$, durch Alk. wird es zersetzt nach: $2Se_2Br_2 = SeBr_4 + 3Se$.

Br wird addirt unter Bildung von $SeBr_4$; durch wässeriges NH_3, KOH, rascher durch $(NH_4)_2S$ zersetzt es sich unter Bildung von Brommetall und Metallselenosulfid; mit AgCN entsteht etwas Selencyanid.

Wie S_2Cl_2 S löst, so auch Se_2Br_2 Se (Schneider, P. A. **128**. 327).

Vierfach-Bromselen.

Selentetrabromid, Selenbromid, Zweifach-Bromselen.

$SeBr_4$; MG. 397,91; 100 Thle. enthalten 19,82 Se, 80,18 Br.

Von Serullas (l. c.) zuerst dargestellt. Entsteht unter heftiger Reaktion beim Zusammenkommen von Se_2Br_2 mit Br; ruhiger erfolgt die Bildung, wenn Se_2Br_2 in CS_2 gelöst verwendet wird; $SeBr_4$ scheide sich dann als gelbes, krystallinisches Pulver ab; es hält CS_2 energisch zurück; entsteht auch Se_2Br_2 mit Alk. (siehe Se_2Br_2).

Hell rothbraunes Pulver, mit Ueberschuss von Br dargestellt krystallin.; aus Lsg. in CS_2 dunkel orangerothe Kryst., die durch Verlust von Br braun werden; bei gewöhnlicher T. schon flüchtig; bei 75 bis 80° beginnt es zu zerfallen in Br und Se_2Br_2; das Gemenge der beiden Bromverbindungen sublimirt in schwarzen Blättchen, etwas unverändertes $SeBr_4$ in dunkel orangerothen Krystallen; riecht unangenehm wie S_2Cl_2; in HCl mit brauner Farbe lösl.; lösl. auch in CS_2, Chloroform und Aethylbromid ohne Zersetzung; an feuchter Luft gibt es Se_2Br_2 und Br, mit viel H_2O zersetzt es sich nach: $SeBr_4 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4HBr$. Alk. wirkt gleichfalls zersetzend (Schneider l. c.).

Selentrichlorbromid.

$SeCl_3Br$.

Wurde von Evans und Ramsay (Soc. **45**. 62) beim Einleiten von Cl in eine Lsg. von Se_2Br_2 in CS_2 als gelbbrauner krystallinischer Niederschlag erhalten, der beim Erwärmen Br und $SeCl_4$ liefert, bei gewöhnlichem Drucke nicht schmelzbar ist.

Selenchlortribromid.

$SeClBr_3$.

Ebenfalls von Evans und Ramsay (l. c.) erhalten durch Mischen von Se_2Cl_2 mit Br und CS_2; gelbe Krystalle, die durch CS_2 von freiem Br und Se_2Cl_2 befreit werden können; wenig lösl. in CS_2, aus der Lsg. scheiden sich orangegelbe Krystalle aus, die sich am Lichte dunkelroth färben; bei 200° findet vollständige Zersetzung statt.

Verbindung von Selendioxyd mit HBr.

Trockener HBr gibt bei starker Abkühlung mit SeO_2 sogleich $SeO_2 + 4HBr$; stahlgraue Flitterchen, die bis 55° keine merkliche Tension zeigen, in höherer T. aber in HBr, SeO_2, Br, Se und H_2O zerfallen. Bei —15° können braune kryst. Flitter $SeO_2 + 5HBr$ erhalten werden, die unter 65° unter Abspaltung von HBr in $SeO_2 + HBr$ übergehen, über 65° unter Entwickelung von Br zerfallen (Ditte, C. r. **83**. 56 und 223).

Selen und Jod.

Es sind Se_2J_2 und SeJ_4 bekannt.

Einfach-Jodselen.

Selenmonojodid, Selenjodür.

Se_2J_2; Konstitutionsformel J—Se—Se.J; MG. 410,82; 100 Thle. enthalten 38,40 Se, 61,60 J.

Durch Zusammenschmelzen und selbst nur Zusammenreiben vereinigt sich Se mit J; werden aeq. Mengen benutzt, so entsteht Se_2J_2 (Trommsdorff, N. Tr. **12**. 2, 45); auch durch Einwirkung von Jodäthyl auf Se_2Br_2 sich bildend (Schneider, P. A. **129**. 627).

Körnig-krystallinische Masse, auch deutliche Krystalle (Guyot, C. r. **72**. 685); S. = 68 bis 70°, dabei in eine schwarzbraune Flüss. sich verwandelnd, die wieder krystallinisch erstarrt; durch Lösungsmittel für J kann der ganze Jodgehalt entzogen werden; mit H_2O zerfällt es nach: $2Se_2J_2 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 3Se + 4HJ$ (Schneider l. c.).

Vierfach-Jodselen.

Selentetrajodid, Selenjodid, Zweifach-Jodselen.

SeJ_4; MG. = 585,03; 100 Thle. enthalten 13,48 Se, 86,52 J.

Entsteht durch direkte Vereinigung von Se und J in aeq. Mengen; desgleichen durch Einwirkung von HJ auf H_2SeO_3 nach: $H_2SeO_3 + 4HJ = SeJ_4 + 3H_2O$; auch aus Jodäthyl und $SeBr_4$.

Dunkelblaugraue, körnige Masse; S. 75 bis 80°; durch Erhitzen oder Lösungsmittel wird alles J entzogen; mit H_2O setzt sich SeJ_4 nur langsam um (Schneider l. c.). Selenoniumjodide SeR_3J, in denen $R = CH_3$, C_2H_5, C_7H_7 ist, sind von Jackson (Am. [3] **10**. 139) und Pieverling (B. **9**. 1469) dargestellt. Selenige Säure reagirt mit HJ, doch zerfällt die Verbindung sofort in Se, J und H_2O.

Selen und Fluor.

Nach Knox (Phil. Mag. **16**. 192) bildet sich Fluorselen beim Zusammenkommen von Selendampf mit geschmolzenem $PbFl_2$; in der Vorlage werden Krystalle erhalten, die unzersetzt flüchtig und in HFl lösl. sind, durch H_2O zersetzt werden.

Selen und Schwefel.

Es ist fraglich, ob überhaupt eine wahre chemische Verbindung zwischen den beiden Elementen besteht.

Durch Zusammenschmelzen von Se und S und fraktionirte Kryst. erhielt Rathke (J. pr. **108**. 235) sehr kleine, rundliche, dunkelrubinrothe Krystalle, die nahezu auf Se_2S stimmten, lebhaft rothe Prismen, die zwischen Se_2S und SeS_2, jedoch näher zu Se_2S liegen, endlich orangerothe, tafelförmige Krystalle, die gleichfalls ein Gemisch, überwiegend aus SeS_2 bestehend, waren. Durch Zusammenschmelzen von Se und S in den verschiedensten Verhältnissen und Lösen der Produkte in CS_2 konnten Bettendorf und vom Rath (P. A. **139**. 329) verschieden gefärbte Krystalle erhalten, von denen grosse orangerothe, rhombische Oktaeder annähernd auf SeS_5 stimmten; aus Lsgn., die 1 Se auf 2 und 3 S enthielten, wurden anfangs selenreichere, später schwefelreichere Krystalle erhalten, und hieraus schliessen Bettendorf und vom Rath, wie dies auch Rathke ausgesprochen hatte, dass alle diese Substanzen keine Verbindungen, sondern isomorphe Gemenge sind.

Ditte (C. r. **73**. 625 und 660) will durch Sättigen einer sehr verd. Lsg. von H_2SeO_3 mit H_2S bei 0 bis 5° ein feines citrongelbes Pulver erhalten haben, das, nach dem Trocknen mit CS_2 durchfeuchtet, Krystalle liefert, die durch Waschen mit Benzol und Alk. rein erhalten werden und SeS sein sollen. SG.. = 3,056 bei 0°, = 3,055 bei 52°; spez. Wärme = 0,1274; Ausdehnungskoëffizient = 0,00014176. Die Krystalle sind unlösl. in H_2O und Ae., lösl. in CS_2; durch Alk. unter Schwarzfärbung in ihre Bestandtheile zerfallend. Gerichten (B. **7**. 26) nimmt, Se als vierwerthig vorausgesetzt, an, dass eine Verbindung $\overset{IV}{Se}\begin{matrix}=S\\=S\end{matrix}$ mehr Wahrscheinlichkeit besitze als $\begin{matrix}Se\\|||\\Se\end{matrix}\!>S$, und findet, dass der durch Einleiten von H_2S in H_2SeO_3 entstehende, erst citronengelbe, beim Erhitzen feuerroth werdende Niederschlag SeS_2 ist, womit seine Analysen stimmen; dass die Fällung, die aus NHO_3 enthaltender Lsg.

von H_2SeO_3 entsteht, stets mehr oder weniger unverbundenen S enthält; dass aus alkalischen Lsgn. von H_2SeO_3 nur Se gefällt wird. Das nach seinen Angaben erhaltene SeS_2 löst sich beim Kochen in KOH, jedoch zuerst aller S, zuletzt das Se; es tritt somit hierbei Zersetzung des SeS_2 ein.

Neuerer Zeit haben Divers und Shimosé (Ch. N. **51**. 24) gezeigt, dass H_2S aus H_2SeO_3 SeS_2 und dass H_2Se aus H_2SO_3 Se_2S fällt, und sie folgern daraus, dass alle vermeintlichen Verbindungen von Se und S doch nur Gemische sind.

Selen, Schwefel und Sauerstoff enthaltende Verbindungen.

Selenschwefelsesquioxyd.

Selenschwefeltrioxyd, Selensulfoxyd.

$SeSO_3$; MG. 158,73.

Entsteht nach Weber (P. A. **156**. 513) durch Eintragen von trockenem Se in von H_2SO_4 völlig freies SO_3, wobei Se erweicht und eine dunkelgrüne theerartige Masse entsteht, die allmählich erstarrt. Durch Abgiessen des SO_3 und Entfernen des Restes desselben durch gelindes Erwärmen erhält man das Sesquioxyd als festen Körper, der durch gelindes Erwärmen sich nicht zersetzt wie S_2O_3; es schmilzt nicht, sondern zerfällt in höherer T. in SO_2, SeO_2 und Se; beim Eintragen in H_2O bilden sich unter heftiger Reaktion Se, H_2SeO_3, SO_2 und H_2SO_4; in schwefelsäurehaltigem SO_3 mit intensiv grüner Farbe lösl., die auf Zusatz von H_2SO_4 sich nicht ändert, durch H_2O in Braun übergeht.

Divers und Shimosé (Ch. N. **49**. 212) geben an, auch einen gelben Körper von der gleichen Zusammensetzung erhalten zu haben.

Durch HCl wird $SeSO_3$ zersetzt nach:

$$2SeSO_3 + 2HCl = SeSO_3, SeCl_2 + H_2SO_3$$
$$SeSO_3, SeCl_2 + HCl = Se_2Cl_2 + SO_2(OH)Cl$$ (Divers und Shimosé l. c.).

Die Konstitution ist nicht mit Sicherheit ermittelt.

Schwefelselenoxytetrachlorid.

Schwefelsäureselenchlorid.[1]

$SSeO_3Cl_4$; Konstitutionsformel $SO_2{}^{-Cl}_{-OSeCl_3}$; MG. 300,21.

Diese Verbindung ist als ein Derivat des $SO_2{}^{-OH}_{-Cl}$ zu betrachten, analog der entsprechenden Schwefelverbindung. Zuerst von Rose (P. A. **44**. 315) dargestellt; von Berzelius (Lehrb. 5. Aufl. **2**. 219) für $SO_3,SeCl_4$ gehalten.

Nach Clausnizer (B. **11**. 2007) entsteht es am leichtesten nach: $SeCl_4 + SO_2(OH)Cl = SO_2(OSeCl_3)Cl + HCl$ durch Erwärmen von 1 Mol.

$SeCl_4$ mit 2 Mol. $SO_2(OH)Cl$, bis vollständige Lsg. erfolgt, wobei neben HCl auch etwas Cl und SO_2 entweichen. Beim Abkühlen bildet sich ein Kuchen von feinen weissen Nadeln, die mit $SO_2(OH)Cl$ durchtränkt sind; durch Aufstreichen auf eine Thonplatte, die über konz. H_2SO_4 gelegt wird, wird dasselbe entfernt.

S. 165°; Sied. 183°. An der Luft zerfliesslich; mit H_2O zerfällt es nach: $SSeO_3Cl_4 + 4H_2O = H_2SeO_3 + H_2SO_4 + 4HCl$; beim Sieden dissociirt es; D. 3,362 statt ber. 10,43. Da es auch aus H_2SO_4, $H_2S_2O_7$, $S_2O_5Cl_2$ und $SeCl_4$, aus SO_2Cl_2 und $SeOCl_2$, aus $SO_2(OH)Cl$ und $SeOCl_2$, auch aus $SO_2(OH)Cl$ und SeO_2 entsteht, kann über seine Konstitution kein Zweifel obwalten.

Selenoschwefelsäure.

Selendithionige Säure, Selenunterschweflige Säure.

H_2SSeO_3; MG. 160,73.

Von Cloez (Bl. **1861**. 112) zuerst dargestellt; nur in Form von Salzen bekannt.

Beim Erwärmen von möglichst neutralem K_2SO_3 oder Na_2SO_3 mit Se wird dieses nach Schaffgotsch (P. A. **90**. 66) gelöst, und es entstehen Salze, die denen der Thioschwefelsäure und der Trithionsäure entsprechen, in denen 1 At. S durch 1 At. Se vertreten ist. Durch Konzentriren bei gewöhnlicher T. erleidet die filtrirte Lsg. keine Zersetzung, und es kryst. allmählich das schwerer lösl. Selentrithionat mit K_2SO_4 gemischt, aus der Mutterlauge scheiden sich Kryst. von Selenthiosulfat aus (Rathke, J. pr. **95**. 1). Entsteht auch mit Sulfiten von NH_4 (Uelsmann, A. **116**. 122) und Mg (Rathke); doch sind die Salze viel unbeständiger.

K_2SSeO_3 kryst. in glänzenden, sechsseitigen Tafeln, ist an feuchter Luft zerfliesslich, verwittert über konz. H_2SO_4; beim Erhitzen zerlegt es sich unter Bildung von Mehrfachselenkalium; J fällt Se; durch Säuren wird sofort Se gefällt und SO_2 entwickelt; $BaCl_2$ zersetzt das Salz in gleicher Weise, indem $BaSSeO_3$ nicht beständig ist. Die Salze mit Ag und Hg erleiden beim Erwärmen Zerfall in Ag_2Se, resp. HgSe neben sich bildendem K_2SO_4 (Rathke l. c.).

Die Konstitution ist sehr wahrscheinlich $S\begin{matrix}-O-O-OK \\ -SeK\end{matrix}$.

Selentrithionsäure.

$H_2S_2SeO_6$; MG. 240,59.

Nur in Verbindung mit Metallen bekannt.

Bildet sich beim Auflösen von Se in Sulfiten neben R_2SSeO_3; beim Verdunsten der mit $KHSO_3$ vermischten Lsg. von R_2SSeO_2; am reichlichsten beim Lösen von Se in einem Gemische von K_2SO_3 und viel $KHSO_3$; am reinsten auf Zusatz von konz. Lsg. von H_2SeO_3 zu einer Lsg. von H_2SSeO_3 und überschüssigem K_2SO_3 (Rathke, J. pr. **95**. 8 und **97**. 56).

Das Kaliumsalz kryst. in monoklinen Kryst. (Rathke, J. pr. [2] **1**. 33), ist luftbeständig. Durch Säuren tritt beim Kochen Zerfall ein unter Entwickelung von SO_2. Das Bariumsalz ist lösl.; das Silbersalz zerfällt leicht unter Abscheidung von Ag_2Se. Die freie Säure ist nicht bekannt. Die Konstitution ist wahrscheinlich $Se{<}^{-S-O-O-OH}_{-S-O-O-OH}$.

Schulze (J. pr. [2] **32**. 390) will durch Vermischen von Lsgn. von SO_2 und SeO_2 zwei Säuren, die S, Se, H und O enthalten, gewonnen haben; die eine, die nach $3SO_2 + SeO_2 + 2H_2O = H_2S_2SeO_6 + H_2SO_4$ sich bildet, soll mit der von Rathke als Kaliumsalz erhaltenen Säure identisch sein; die andere Säure soll nach $2SO_2 + 2SeO_2 + 2H_2O = H_2SSe_2O + H_2SO_4$ sich bilden.

Selenstickstoff.

N_2Se_2.

Diese Verbindung wurde von Wöhler (1845) beobachtet, und von Espenschied (A. **113**. 101), wie auch von Verneuil (Bl. **38**. 548) näher studirt.

Wird über $SeCl_4$, das mit Schnee und Kochsalz gekühlt wird, mit H verd. NH_3 (Espenschied) oder zu in CS_2 gelöstem $SeCl_4$ (Verdünnung 1 : 100) NH_3 geleitet (Verneuil), so bildet sich nach: $6SeCl_4 + 32NH_3 = 3N_2Se_2 + 24NH_4Cl + N_2$ Selenstickstoff als schön hell orangegelber Körper, der in einem Strome trockener Luft von CS_2 befreit, durch H_2O von NH_4Cl getrennt und durch Lösen in siedendem CS_2 gereinigt werden kann.

Hell orangegelb, amorph, in H_2O, Alk., Ae. unlösl., in CS_2 wenig lösl., aus Benzol, Essigsäure kann N_2Se_2 kryst. erhalten werden. Trocken explodirt der Körper durch einen leichten Schlag; beim Erwärmen bei 200° (Espenschied), bei 230° (Verneuil); explodirt auch in trockenem Cl, auch HCl. KOH zersetzt N_2Se_2 unter Abscheidung von Se und Bildung von K_2SeO_3, K_2Se und NH_3; HCl in Lsg. wirkt ebenso.

Die Bildungswärme haben Berthelot und Vieille (C. r. **96**. 213) zu —42,3 Cal. berechnet.

Selen und Phosphor.

Wie zwischen P und S so existiren auch zwischen P und Se mehrere Verbindungen, von denen zwei P_2Se_3 und P_2Se_5 den Sauerstoff- und Schwefelverbindungen entsprechen; inwieweit die ferner beschriebenen P_4Se und P_2Se Anspruch haben, als Verbindungen zu gelten, ist unsicher, da keine analogen Sauerstoffverbindungen existiren und die ebenso zusammen gesetzten Schwefelverbindungen als Gemenge erkannt worden sind.

Halbselenphosphor.

P_4Se.

Wurde von Hahn (J. pr. **93**. 430) durch Zusammenschmelzen von P und Se in der Formel entsprechenden Mengen in einer sauerstofffreien

Atmosphäre erhalten; Reinigung durch Dest. oder durch Auspressen unter H_2O durch ein Tuch.

Dunkelgelbe ölige Flüss.; bei —12° fest; von widrigem Geruch nach H_3PO_3 und H_2Se; an der Luft entzündlich; wird auch unter H_2O unter Bildung von H_3PO_4 und einer Selenverbindung oxydirt; llösl. in CS_2, unlösl. in Alk. und Ae.; durch kalte Alkalilsgn. unverändert, wird sie durch kochende zersetzt unter Bildung von H_3P, R_3PO_4, R_2SeO_3 und R_2Se.

Einfach-Selenphosphor.

P_2Se.

Von Hahn (l. c.) gleichfalls durch Zusammenschmelzen dargestellt. Fester, hellrother, sublimirbarer Körper; durch CS_2 werden wechselnde Mengen von P entzogen (spricht nicht zu Gunsten des Körpers als Verbindung); durch kochendes KOH zersetzt unter Bildung von H_3P und eines rothen, P und Se enthaltenden Körpers; in Alk., Ae. unlösl. soll mit Seleniden Verbindungen geben (Hahn).

Dreifach-Selenphosphor.

Phosphortriselenid, Phosphorselenür.

P_2Se_3; MG. 298,53.

Von Hahn (l. c.) ebenfalls durch Zusammenschmelzen dargestellt. Rubinrother fester Körper, der beim Erhitzen einen gelben Dampf gibt; an der Luft sich entzündet; an feuchter Luft allmählich sich oxydirend, wird er von kochendem H_2O unter Bildung von H_2Se zersetzt; unlösl. in Alk., Ae., CS_2; lösl. in KOH, weniger in Alkalikarbonaten. Die Verbindungen mit Selenmetallen sollen $(R_2Se)_2$, P_2Se_3 sein, was mit den Phosphiten nicht in Uebereinstimmung wäre.

Fünffach-Selenphosphor.

Phosphorpentaselenid.

P_2Se_5; MG. 456,27.

Wurde von Hahn durch Erwärmen der erforderlichen Mengen P und Se unter schwacher Verpuffung, von Bogen (A. **124**. 57) durch Erhitzen von P und Se im Kohlensäurestrome erhalten. Dunkelrothe bis schwarze, glasige Masse, unlösl. in CS_2, aus CCl_4 in schwarzen Nadeln krystallisirend; an feuchter Luft, wie durch H_2O zersetzt es sich zu $OP(OH)_3$ und H_2Se; konz. KOH-Lsg. gibt die entprechenden Salze (Rathke, A. **152**. 200).

Die Verbindungen mit Seleniden enthalten $2R_2Se$, entsprechen somit den Pyrophosphaten. Nach Rathke (l. c.) existirt vielleicht eine Selenophosphorsäure; das $PSeCl_3$ konnte bisher nicht erhalten werden (Baudrimont, A. chim. [4] **2**. 58, Michaelis).

Selen und Arsen.

Durch Zusamenschmelzen von As und Se in der Formel As_2Se_2 entsprechenden Mengen bildet sich eine glänzend schwarze Masse, die von NaOH beim Kochen unter Abscheidung bronzefarbener Blättchen zersetzt wird. Durch Einleiten von H_2Se in eine Lsg. von As_2O_3 entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag von As_2Se_3, der bei 360° schmilzt und nach dem Erstarren eine schwarze amorphe Masse bildet, die durch Alkalien zersetzt wird (Berzelius, Uelsmann, A. **116**. 123).

Arsensulfoselenide As_2SeS_2 und As_2Se_2S hat Gerichten (B. **7**. 29) durch Zusammenschmelzen der Elemente in den erforderlichen Mengen erhalten. Das erste ist eine rothe, durchsichtige Masse von glänzendem schwarzem Bruche, das zweite eine undurchsichtige kryst. Substanz, die unzersetzt destillirbar ist; in NH_4SH ist die erste leicht, die zweite schwerer lösl.

Selen und Antimon.

Analog den Schwefelverbindungen sind Sb_2Se_3 und Sb_2Se_5 bekannt.

Antimontriselenid Sb_2Se_3 entsteht nach Berzelius (Lehrb. 5. Aufl. **2**. 308) beim Zusammenschmelzen von Sb und Se zu gleichen Theilen als bleigraue, metallisch glänzende kryst. Masse, durch Fällen einer Brechweinsteinlösung mit H_2Se als sammtschwarzes Pulver, das bei 145° plötzlich grau wird und susammen sintert. Im Wasserstoffstrome erh. gibt es nur einen Theil seines Selengehaltes ab (Uelsmann, A. **116**. 124).

Antimonpentaselenid Sb_2Se_5 wird aus einem dem Schlippeschen Salz entsprechenden Selenantimoniat Na_3SbSe_4 durch Fällen mit heisser HCl bei Luftausschluss als braunes Pulver erhalten, das in höherer T. in $Sb_2Se_3 + Se_2$ zerfällt. Die Selenantimoniate sind mit den Sulfantimoniaten isomorph und können, in beliebigen Verhältnissen mit ihnen gemischt, krystallisiren (Hofacker, A. **106**. 6).

Wismuthtriselenid.

Bi_2Se_3; MG. 651,61.

Durch Zusammenschmelzen von Bi und Se in passenden Verhältnissen und nochmaliges Schmelzen des ersten Produktes mit etwas Se erhielten Berzelius, später Schneider (P. A. **97**. 480) eine metallglänzende schwarze Masse, SG. = 6,82, die sich leicht pulvern lässt und der Formel Bi_2Se_3 entspricht. Durch Einleiten von H_2Se in eine Lsg. von Bi entsteht dieselbe Verbindung als schwarzer amorpher Niederschlag, der durch Schmelzen auch als metallglänzender Körper erhalten werden kann.

Das von Fernandez (Zeitft. Kryst. **1**. 499) als Guanajuatit bezeichnete Mineral von der Catarina-Grube in der Sierra de Santa Rosa, Guanajuato, Mexico, entspricht der Formel $2Bi_2Se_3 + Bi_2S_3$ (Frenzel, Jahrb.

Min. **1874**. 225) oder richtiger Bi_2Se_3, indem ein kleiner Theil Se durch S substituirt ist (Mallet, Silb. [3] **15**. 294). Ein Wismuthbiselenid ist nicht bekannt.

Ob das von Fernandez und Navia (l. c.) als Silaonit bezeichnete Mineral wirklich Bi_3Se ist, oder ob es ein Gemenge von Bi_2Se_3 und Bi ist, wie Mallet (l. c.) vermuthet, ist nicht gewiss.

Selen und Kohlenstoff.

Der dem CS_2 entsprechende Selenkohlenstoff ist nur wenig bekannt, da Methoden zu seiner Darstellung fehlen. Nach Rathke (A. **152**. 181) findet keine Bildung statt bei Einwirkung von Se auf glühenden C; beim Leiten von SeO_2 über glühenden C, wobei Se im statu nascendi sich befindet; beim Zusammenschmelzen von Se mit entwässertem Blutlaugensalz, wobei nach Wöhler CSe_2 und N entstehen sollen; auch nicht beim Erhitzen von P_2Se_5 und trockenem CCl_4 auf 200°, indem nur Lsg. von P_2Se_5 und beim Abkühlen Kryst. in schwarzen Nadeln erfolgt.

Bildung von CSe_2 beobachtete Rathke nur bei Einwirkung von feuchtem CCl_4 auf P_2Se_5, indem zuerst aus P_2Se_5 mit H_2O H_3PO_4 und H_2Se gebildet werden und dann CSe_2 und HCl nach: $CCl_4 + 2H_2Se = CSe_2 + 4HCl$ entstehen.

Darstellung. P_2Se_5 erh. man im vorderen Theile einer Verbrennungsröhre zur beginnenden Rothglut und lässt unter fortwährendem Durchleiten von H feuchtes CCl_4 darüberstreichen; das Dest. wird stets zurückgegeben, bis sein Vol. etwa nur 0,2 mehr beträgt, was ca. eine Woche erfordert. Die zuletzt übergegangene Flüss. wird mit H_2O geschüttelt, am Rückflusskühler mehrere Stunden mit H_2O gekocht, um gebildetes $SeCl_4$ zu zersetzen, sodann mit $CaCl_2$ getrocknet und dest.

Der bei ca. 90° siedende Antheil enthält am meisten CSe_2; doch beträgt der Gehalt nur 1,5 bis 2%, der Rest ist CCl_4 und C_2Cl_6, indem bei der T., bei der die Darst. erfolgt, CCl_4 der Hauptsache nach in C_2Cl_6 und Cl_2 zerfällt, welch letzteres das $SeCl_4$ bildet.

Geruch der Flüss. sehr unangenehm, in grosser Verdünnung an CS_2 erinnernd, in grösserer Konzentration stechend und aufs heftigste zu Thränen reizend. Durch Kalilauge wird K_2Se, durch alk. KOH selenxanthogensaures Kalium $CSe(SeK)(OC_2H_5)$ in gelben verfilzten Nadeln gebildet.

Selen und Cyan.

Es sind zwei Verbindungen: Cyanmonoselen, $(CN)_2Se$, und Cyantriselen, $(CN)_2Se_3$, ferner die wasserstoffhaltigen Säuren CN.Se.H, Selenocyanwasserstoffsäure, auch Selenocyansäure genannt, und die Selenocyanursäure, $(CN.Se.H)_3$, bekannt.

Cyanselen.

Cyanmonoselen.

$(CN)_2Se$; MG. 130,83.

Linnemann (A. 70. 47) erhielt es aus Selenocyansilber, $Ag(CN)Se$, durch Einwirkung von CN.J oder durch Zersetzung von Cyansilber AgCN, mit einer Lsg. von Bromselen in CS_2. Nach Verneuil (A. ch. [6] 9. 289) entsteht es durch Erhitzen von Cyantriselen auf 108° im Vakuum. Es kryst. in Täfelchen, sublimirt krystallinisch, riecht stark zum Niesen reizend; sehr llösl. in H_2O, Alk., Ae., wlösl. in kaltem Chloroform und CS_2. Durch kaltes H_2O wird es in Cyantriselen, $(CN)_2Se_3$, $NH_4(CN)Se$, H_2SeO_3 und CNH, durch kochendes H_2O in H_2SeO_3, Se und CNH zerlegt. (Verneuil l. c.)

Cyantriselen.

$(CN)_2Se_3$; Konstitutionsformel $\genfrac{}{}{0pt}{}{CN.Se}{CN.Se}\!\!>\!Se$; MG. 288,57.

Verneuil (A. ch. [6] 9. 289) erhielt die Verbindung beim Einleiten eines langsamen, mit Luft verd. Chlorstromes in eine Lsg. von 1 Thl. $K(CN)Se$ in 10 Thln. H_2O. Dabei entsteht zuerst eine rothe Verbindung $(CN)_2Se_3(CN)SeKH_2O$, weiterhin eine gelbe Verbindung, $(CN)_2Se_3$.

Kryst. aus Chloroform in goldgelben Tafeln, aus H_2O in Nadeln; die Lsgn. in Alk., Ae. zersetzen sich unter Abscheidung von Se. Beim Kochen mit H_2O zerfällt es nach: $2(CN)_2Se_3 + 2H_2O = 4CNH + SeO_2 + 5Se$; bei Gegenwart von $CaCO_3$ bilden sich: $2(CN)_2Se_3 + 3CaCO_3 = 2Ca(CNSe)_2 + CaSeO_3 + Se + 3CO_2$ in Vakuum auf 108° erh., gibt es Cyanmonoselen.

Verbindung mit K(CN)S. Ausser durch Cl aus $K(CN)Se$ entsteht $(CN)_2Se_3(CN)SeKH_2O$ auch beim Zusammenbringen der berechneten Mengen von $(CN)_2Se_3$ und $K(CN)Se$ in 90% alk. Lsg. Die alk. Lsg. des Salzes zersetzt sich bald unter Bildung eines andern Salzes, $(CN)Se{-}Se(CN)(CN)SeK$, dem auch eine Ammoniumverbindung entspricht, die durch Einwirkung von Cl auf $NH_4(CN)Se$ erhalten wird; eine Natriumverbindung konnte nicht erhalten werden.

Wie Cl wirkt Br; J dagegen veranlasst nur die Bildung des rothen Doppelsalzes, nicht aber die von Cyantriselen. Zur Darstellung des Salzes mit J lässt Verneuil (Bl. [2] 41. 18) eine Lsg. von 93 Thln. J und 120 Thln. KJ in 100 Thln. H_2O in eine 10% Lsg. von $K(CN)Se$ giessen; dabei entsteht das genannte Salz, das noch 4 bis 5% (CN)J enthält; das Filtr. scheidet glänzend rubinrothe Kryst. des gleichen Salzes aus. Geruch nach CNH und H_2Se, zersetzlich an feuchter Luft unter Bildung von Se und $K(CN)Se$; bei 120° erfolgt Entwickelung von $(CN)_2$; in Ae., Chloroform, CS_2 unlösl.; durch Alk. erfolgt Spaltung in Se und Perselencyankalium, $K(CN)_3Se_3$, das grosse, in Alk. lösl., widerlich riechende Kryst. darstellt, welche mit H_2O und in der Hitze sich zersetzen.

Selenocyanwasserstoff.

Selenocyansäure.

H(CN)Se; MG. 105,85.

Diese gewöhnlich Selenocyansäure genannte Verbindung ist in freier Form so gut wie nicht bekannt. Durch Zersetzung des Bleisalzes mit H_2S entsteht eine Lösung der Säure, die zur Entfernung von H_2S zum Kochen erh. werden kann, sauer reagirt, Hydroxyde und Carbonate absättigt, aber so wenig beständig ist, dass Konz. selbst im Vakuum unmöglich; Säuren scheiden aus ihr sofort Se ab. Einfache und Doppelsalze, auch Aether mit organischen Radikalen sind bekannt. Von letzteren erhielt Stolte (B. **1886**. 1577) den Methyläther durch Einwirkung von Methyljodid auf K(CN)Se als leicht bewegliches, schwachgelbes Oel von intensiv widerwärtigem Geruche, Sied. 158°; die Polymerisirung zu dem Cyanursäureäther gelang nicht.

Selenocyankalium.

K(CN)Se; MG. 143,88.

Von Berzelius 1820 (Schw. **31**. 60) dargestellt.

Wie bei der Darstellung von Se aus Bleikammerschlamm angegeben, löst ziemlich konz. Lsg. KCN das Se auf (Wiggert, Verfahren von Petterson, Nilson), indem K(CN)Se entsteht. Statt KCN kann auch Blutlaugensalz, $K_4Fe(CN)_6$, benutzt werden, da aus ihm in höherer T. KCN entsteht. Nach Crookes (A. **78**. 177) wird entwässertes Blutlaugensalz (3 Thle.) mit Se (1 Thl.) zusammengeschmolzen, die grünlich-schwarze, zerfliessliche Masse mit abs. Alk. mehrere Tage digerirt, in die filtr. Lsg., die K(CN)Se, KCNO und KCN enthält, CO_2 eingeleitet, um die beiden letztgenannten Salze zu zersetzen, und vom sich ausscheidenden $HKCO_3$ abfiltrirt; Alk., HCN und die Zersetzungsprodukte der HCNO werden abdest., der Rückstand, der freies Se enthält, mit H_2O gelöst, die Lsg. im Vakuum über H_2SO_4 verdunstet. Ueber Reinigung siehe auch Schiellerup (A. **109**. 125).

Nadelförmige Kryst., reagirt stark alkalisch, schmilzt bei Luftabschluss unzersetzt, bei Luftzutritt wenig über 100° zersetzlich; in H_2O unter bedeutender T.-Erniedrigung lösl. Durch Säuren wird das Salz zersetzt in Se und HCN; durch Umsetzung mit Schwermetallsalzen lässt sich eine Reihe von Selenocyanmetallen erhalten.

Doppelsalze. Cameron und Davy (Ch. N. **44**. 63) haben folgende Salze beschrieben.

$K(CN)Se + HgCl_2$ durch Fällung einer Lsg. von K(CN)Se mit $HgCl_2$ (vergl. Crookes; A. **78**. 177) zunächst als weisser Niederschlag entstehend, lösl. im Ueberschusse von K(CN)Se; bei Anwendung der betreffenden Mengen von $HgCl_2$ entsteht bleibender Niederschlag eines farblosen, krystallinischen Salzes, bei grösserer Menge von $HgCl_2$ ein gelbes Salz.

K(CN)Se + $HgBr_2$, in gleicher Art zu erhalten; lange flache prismatische glänzende Kryst.

K(CN)Se + HgJ_2, durch Lösen von HgJ_2 in alk. Lsg. von K(CN)Se entstehend, farblose, perlmutterglänzende Kryst.; aus wässeriger Lsg. dünne Tafeln, wlösl. in kaltem H_2O, llösl. in heissem H_2O und Alk.

K(CN)Se + $Hg(CN)_2$, durch Fällung entstehend; mikroskopische, lange, feine Nadeln; in kaltem H_2O, Alk. wlösl., in Ae. spurenweise; in warmem H_2O beträchtlich lösl.

K(CN)Se + $Hg(CNS)_2$, aus K(CN)Se durch Erhitzen mit dem andern Salze in wässeriger Lsg. entstehend; farblose, lange, prismatische Kryst.

K(CN)Se + $Hg(CNSe)_2$, durch Lösen des zweiten Salzes (vergl. dieses) in der heissen Lsg. des ersten entstehend; kryst. in langen, prismatischen sechsseitigen Kryst., llösl. in H_2O, wlösl. in Alk.

Selenocyannatrium.

Na(CN)Se entsteht nach Crookes (A. 78. 177) durch Absättigen der wässerigen Lsg. der freien Säure mit Na_2CO_3; kryst. im Vakuum in kleinen blätterigen Kryst.

Selenocyanammonium.

$(NH_4)(CN)Se$, von Cameron und Davy (Ch. N. 44. 63) durch Digestion von alk. Lsg. von K(CN)Se mit $(NH_4)_2SO_4$ erhalten; sehr leicht zersetzlich; gibt beim Lösen in H_2O starke T.-Erniedrigung.

Salze des Ca, Sr, Ba, Mg, Zn.

$Ca(CN.Se)_2$, sternförmig gruppirte Nadeln (Crookes).
$Sr(CN.Se)_2$, deutliche Prismen (Crookes).
$Ba(CN.Se)_2$, nicht in bestimmten Formen erhältlich (Crookes).
$Mg(CN.Se)_2$, gummiartige Masse (Crookes).
$Zn(CN.Se)_2$, luftbeständige Nadeln (Crookes).

Selenocyanblei.

$Pb(CNSe)_2$, von Crookes (l. c.) durch Fällen einer Lsg. von K(CN)Se mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ als citronengelber Niederschlag erhalten; in kochendem H_2O unter geringer Zersetzung lösl., daraus in schönen gelben Tafeln kryst.

Selenocyankupfer.

$Cu(CNSe)_2$, von Crookes (l. c.) durch Fällen einer Lsg. von K(CN)Se mit $CuSO_4$ als bräunlicher Niederschlag erhalten.

Selenocyansilber.

AgCNSe, aus KCNSe durch $AgNO_3$ als weisser käsiger Niederschlag, durch ammoniakalische Lsg. von $AgNO_3$ in kleinen atlasglänzen-

den Kryst., in H_2O unlösl., in wässerigem NH_3 und kalten verd. Säuren fast unlösl.; konz., nicht oxydirend wirkende Säuren scheiden beim Erwärmen Se ab (Crookes).

Selenocyanquecksilber.

$Hg_2(CNSe)_2$, Mercurosalz, entsteht nach Cameron und Davy (l. c.) durch Fällen von $Hg_2(NO_3)_2$ mit K(CN)Se als olivengrüner Niederschlag.

$Hg(CNSe)_2$, Mercurisalz, bildet sich nicht durch Fällung von $HgCl_2$ mit K(CN)Se, sondern es entsteht das oben beschriebene Doppelsalz (Crookes l. c.); aus $Hg(C_2H_3O_2)_2$ erhielten Cameron und Davy (l. c.) $Hg(CNSe)_2$ als weisse verfilzte Masse, sehr wllös. in kaltem H_2O, llösl. in Alkalicyaniden, Sulfocyaniden, Selenocyaniden, damit Doppelsalze gebend; am Lichte dunkelt es nach, zersetzt sich bei starkem Erhitzen, wie Quecksilberrhodanid, zu einer voluminösen Masse; in heisser Lsg. von $HgCl_2$ lösl.; daraus kryst. das Doppelsalz von Crookes.

Selenocyanplatinkalium.

$PtK_2(CNSe)_6$ erhielten Clarke und Dudley (Sill. [3] **16.** 199) durch Vermischen der alk. Lsgn. von $PtCl_4$ und K(CN)Se; kryst. in kleinen Schuppen oder sechsseitigen Tafeln, im reflektirten Lichte schwarz, im durchgehenden roth; SG. bei $10,2^0 = 3,77$.

Das entsprechend zusammengesetzte Goldsalz ist sehr zersetzlich, nicht rein darstellbar (Clarke und Dudley).

Selenocyanursäure.

Diese der Cyanursäure analoge Verbindung entsteht nach Stolte (B. **1886.** 1577) durch Einwirkung von Cyanurchlorid $(CNCl)_3$ auf Na_2Se und scheidet sich auf Zusatz von Säuren als röthliche amorphe Substanz aus; der Methyläther $(CNSeCH_3)_3$ ist ein gelber Körper vom S. $= 174^0$.

Selen und Zinn.

Zinnselenür, SnSe, bildet sich durch Zusammenschmelzen von Sn und Se unter Feuererscheinung als hellgraue, metallglänzende, grossblätterig krystallinische, leicht spaltbare Masse (Berzelius; Uelsmann, A. **116.** 124; Ditte, C. r. **96.** 1790); schmilzt bei Rothglut, gibt schwach grünen Dampf, lässt sich dest. und gibt beim Erstarren Kryst. von bläulichem Metallglanz; im Wasserstrome dissociirt es etwas weniger als SnS; SG. bei $0^0 = 6,179$ (Ditte l. c.).

Auch durch Einwirkung von fein gepulvertem Se auf geschmolzenes wasserfreies $SnCl_2$ nach: $2SnCl_2 + Se = SnSe + SnCl_4$ und Waschen der erkalteten Kryst. mit verd. HCl zur Entfernung des $SnCl_2$ (Schneider, P. A. **127.** 624).

Durch Einleiten von H_2Se in eine Lsg. von $SnCl_2$ fällt ein dunkelbrauner Niederschlag, der getrocknet ein zartes schwarzes Pulver darstellt, in H nicht schmilzt, auch nicht zersetzt wird, in Alkalien und

Schwefelalkalien lösl. ist und gleichfalls der Formel SnSe entspricht (Uelsmann l. c.).

Bei Luftzutritt erh. gibt es Se und SnO_2; in R_2S und R_2Se llösl.; in Alkalien ist das durch Fällung erhaltene llösl., das durch Schmelzen dagegen selbst beim Kochen fast nicht; sied. HCl entwickelt H_2Se; HNO_3 gibt beim Erwärmen H_2SeO_3 und SnO_2; J zersetzt es nach: $2SnSe + 4J = SnJ_4 + SnSe_2$ (Schneider l. c.).

Zinnselenid, $SnSe_2$, entsteht durch Fällen einer Lsg. von $SnCl_4$ mit H_2Se als dunkelorangefarbener Niederschlag, der nach dem Trocknen hellrothbraun ist (Berzelius); durch Zusammenreiben von 5 Thln. J mit 8 bis 10 Thln. SnJ_2, Zusetzen von 4 Thln. SnSe und soviel CS_2, dass eine breiige Masse entsteht; CS_2 zieht SnJ_4 aus, $SnSe_2$ bleibt zurück (Schneider); aus Sn im Selendampf entsteht es nicht (Schneider, Uelsmann), obwohl Little (A. **112**. 211) es so erhalten haben will. Dunkel rothbraunes, undeutlich krystallin. Pulver; SG. 4,85; von H_2O, verd. Säuren nicht verändert, kaum von sied. HCl, durch heisse HNO_3 allmählich, von Königswasser leicht gelöst, auch von konz. H_2SO_4; mit J zusammengeschmolzen, auch mit J in CS_2 gelöst, gibt es SnJ_4 und Se (Schneider); im Wasserstrome erh., geht es in SnSe über; llösl. in Alkalien und Schwefelalkalien (Berzelius; Uelsmann l. c.), auch in Selenüren (Ditte l. c.); gibt damit Selenosulfo- und Selenostannate.

$SnSe_2K_2S.3H_2O$, beim Kochen von Zinnfeile und Se in einer Lsg. von K_2S sich bildend; durchsichtige, hellgelbe Oktaeder, in H_2O mit rother Farbe llösl.; sehr veränderlich an der Luft, zersetzt sich unter Abscheidung von kryst. Se. (Uelsmann; Ditte).

$SnSe_2K_2Se.3H_2O$, durch Sättigen einer Lsg. von K_2Se mit $SnSe_2$ und Abdampfen im Vakuum erhalten; die Kryst. sind noch zersetzlicher als die des vorigen Salzes, beim Auflösen bleibt schwarzes Se zurück (Ditte).

$SnSe_2Na_2S.3H_2O$, erhalten wie das Kaliumsalz; diesem ganz ähnlich.

$3SnSe_2(NH_4)_2S.3H_2O$, durch Auflösen von $SnSe_2$ in kaltem $NH_4.SH$ und Abdampfen der Lsg. im Vakuum in kleinen gelbrothen, sehr zersetzlichen Blättchen erhalten (Ditte).

Selen und Metalle.

Allgemeines über Selenmetalle siehe bei H_2Se.

Selenkalium.

K_2Se.

Nach den Versuchen von Berzelius entsteht K_2Se beim Erhitzen von K_2SeO_3 oder K_2SeO_4 mit H oder C; auch durch Vereinigung von metall. K mit Se unter Feuererscheinung; die stahlgraue, krystallin. Verbindung enthält mehr als 1 At. Se. Wird ein Ueberschuss von K angewendet, so steigert sich die Heftigkeit der Reaktion bis zur Explosion.

Rathke (A. **152**. 181) konnte durch Glühen einer mit Kohle eingedampften Lsg. von K_2SeO_3, wie Wöhler, auch Dean (J. **1855**. 596) angegeben hatten, fast gar kein K_2Se erhalten, indem die von der Kohle zurückgehaltene Feuchtigkeit Oxydation des K_2Se und Bildung von Polyselenid, K_2Se_x veranlasste.

Fabre (C. r. **102**. 613) hat durch Einwirkung von H_2Se auf konz. Lsg. von KOH bei Ausschluss des O der Luft durch N kryst. Kaliumselenid mit verschiedenem Gehalt an Krystallwasser erhalten, indess wasserfreies K_2Se sehr schwierig und niemals rein dargestellt werden konnte.

$K_2Se,19H_2O$ entsteht nach Fabre (l. c.) bei Anwendung von 1 Thl. KOH auf 5 Thle. H_2O als farblose, sehr veränderliche Krystallmasse.

$K_2Se,14H_2O$ bildet sich in konz. Lsg. (3 Thle. KOH auf 1 Thl. H_2O) als lange biegsame Nadeln.

$K_2Se,9H_2O$ entsteht beim Einleiten von H_2Se in sehr konz. Kalilauge; dabei bildet sich anfangs ein Niederschlag, der sich wieder löst, indem die Flüss. sich erh.; beim Abkühlen scheiden sich feine Krystallnadeln aus, die an der Luft sehr veränderlich sind.

Die Bildungswärme beträgt nach Fabre (C. r. **102**. 703) für

$H_2Se + 2KOH$	7320 cal.	(beide in Lsg.)
$H_2Se + K_2Se$	6770 „	„
$H_2Se + {}_xKOH$	16920 „	(gasförm. H_2Se).

Die Lösungswärme beträgt für

$K_2Se,19H_2O$	— 29300 cal.
$K_2Se,14H_2O$	— 20440 „
$K_2Se, 9H_2O$	— 19200 „
K_2Se	+ 8540 „

Selennatrium.

Na_2Se.

Die Vereinigung von Na und Se erfolgt in höherer T. unter Feuererscheinung, doch erhält man schwer ein reines Produkt. Durch Einleiten von H_2Se in konz. Natronlauge erhielt Uelsmann (A. **116**. 127) einen kryst. Brei von Na_2Se (vergl. Fabre), der sich beim Erwärmen löste, und beim Abkühlen schieden sich lange, breite, farblose Kryst. aus. Durch Reduktion von Na_2SeO_3 mit C entsteht Na_2Se_2 (Jackson, B. **7**. 1277).

Auf gleiche Weise, wie die Kaliumselenide, erhielt Fabre (C. r. **102**. 613) die folgenden Salze.

$Na_2Se,16H_2O$ entsteht, wenn H_2Se in raschem Strome durch eine Lsg. von 1 Thl. NaOH in 4 Thln. H_2O geleitet wird; lange kryst. Nadeln, die bei 40° im Krystallwasser schmelzen; an der Luft entstehen daraus Na_2CO_3, Se und Na_2SeO_3.

$Na_2Se,9H_2O$ entsteht bei Anwendung einer Lsg. von 3 Thln. NaOH auf 1 Thl. H_2O; farblose Kryst.

$Na_2Se,4^1/_2 H_2O$ entsteht aus den beiden andern Salzen durch Zugabe von festem NaOH; feine weisse Nadeln.

Na_2Se entsteht aus dem Salze mit $4^1/_2 H_2O$ beim Erhitzen im Stickstoffstrome auf 400°, geschmolzen röthlichbraun, in der Kälte eine ausnehmend harte, anscheinend kryst., zerfliessliche Masse, die stets Silicate und Aluminate enthält.

Die Bildungswärme beträgt nach Fabre (C. r. **102**. 703) für $H_2Se + 2NaOH$ 7600 cal. (beide in Lsg.), für $H_2Se + Na_2Se$ 7120 cal. (beide in Lsg.) und für $H_2Se + {}_xNaOH$ 16720 cal. (gasförm. H_2Se.).

Die Lösungswärme für $Na_2Se,16H_2O$ — 22000 cal., für $Na_2Se,9H_2O$ — 10590 cal., für $Na_2Se,4^1/_2 H_2O$ — 7860 cal. und für Na_2Se + 18620 cal.

Selenlithium.

Li_2Se.

Das von Fabre (C. r. **102**. 703) auf gleiche Weise wie die Kalium- und Natriumverbindungen, dargestellte Lithiumsalz ergab als Bildungswärme für $(Li_2 + Se)$ + 90600 cal. und für $H_2S + LiOH$ 16880 cal.; die Lösungswärme für $Li_2Se.9H_2O$ — 1220 cal. und für Li_2Se + 10660 cal.

Selenammonium.

$(NH_4)_2Se$.

Gasförmiger H_2Se und NH_3 vereinigen sich im Verhältniss von 1 zu 2 Vol. unter Bildung einer weissen Masse von $(NH_4)_2Se$; ist H_2Se im Ueberschuss, so vereinigen sich gleiche Vol. der beiden Körper zu $(NH_4)SeH$, Ammoniumhydroselenid. Beide Verbindungen erleiden an der Luft unter Ausscheidung von Se Zersetzung (Bineau, A. ch. **67**. 229). Die Wärmeentwickelung bei der Bildung dieser Körper beträgt nach Fabre (C. r. **102**. 703) für H_2Se-Gas + NH_3 in Lsg. 15950 cal., $H_2Se + 2NH_3$ beide in Lsg. 6600 cal., $H_2Se + (NH_4)_2Se$ beide in Lsg. 7000 cal., die Bildung aus den Elementen (Se, N^2, H^8) 44480 cal. und (Se, N, H^5) 28850 cal., die Lösungswärme von $(NH_4)SeH$ = — 4990 cal.

Selen und Calcium.

CaSe.

Nach Berzelius (Schw. **23**. 443) gelingt es nicht, eine reine Verbindung der beiden Elemente zu erhalten. Aus $CaCl_2$ scheidet sich auf Zusatz von K_2Se ein fleischrother Niederschlag ab; durch Glühen von CaO mit Se entsteht eine hellbraune Masse; Kalkwasser, bei Luftausschluss mit H_2Se gesättigt, liefert dunkelbraune Kryst.

Fabre (C. r. **102**. 1469) erhielt durch Einwirkung von H bei Dunkelrothglut aus $CaSeO_4$ CaSe, das bei Vermeidung zu hoher T. als weisse, an der Luft sehr veränderliche und sich roth färbende Substanz erscheint; wlösl. in H_2O; zeigt nach Belichtung keine Phosphorescenzerscheinungen wie CaS.

Die Bildungswärme berechnet sich für (Ca, Se) = + 39,0 Cal., für (CaO, H_2Se) + 4,88 Cal.

Wahrscheinlich existiren auch CaSe, H_2Se und Mehrfach-Selencalcium (Berzelius).

Selen und Strontium.

SrSe wurde von Fabre (l. c.) wie CaSe erhalten.

Die Bildungswärme berechnet sich für (Sr, Se) = + 43,88 Cal., für (SrO, H_2Se) = + 10,29 Cal.

Durch Mehrfach-Selenkalium entsteht in Strontiumsalzen ein fleischrother Niederschlag (Berzelius).

Selen und Barium.

BaSe wird durch Reduktion von $BaSeO_3$ mit H oder C in Glühhitze als in H_2O llösl. weisser, zersetzlicher Körper erhalten (Berzelius).

Fabre berechnet die Bildungswärme für (Ba, Se) = + (z — 54,35) Cal., wobei z die unbekannte Bildungswärme des $BaCl_2$ bedeutet; für (BaO, H_2Se) = + 10,13 Cal.

Selen und Beryllium.

Beide Elemente vereinigen sich unter Feuererscheinung zu spröden, auf dem Bruche grauen, kryst. Massen; wlösl. in H_2O (Wöhler); durch $(NH_4)HSe$ werden Berylliumsalze fleischroth gefällt (Berzelius).

Selen und Magnesium.

Magnesiumsalze geben mit K_2Se einen fleischrothen Niederschlag, aus dem beim Glühen Se entweicht. MgO in H_2O suspendirt löst sich beim Einleiten von H_2Se (Berzelius).

Selen und Zink.

ZnSe.

Nach Berzelius gelingt die Darstellung durch Zusammenschmelzen nur theilweise, durch Erhitzen von Zn in Selendampf erfolgt Vereinigung unter Explosion.

Margottet (C. r. 84. 1293) beobachtete wohl Bildung von ZnSe beim Erhitzen der beiden Elemente; doch ist das Erhitzen von Zn in einem Strome von H_2Se vorzuziehen.

Zitronengelber Körper (Berzelius); sublimirt in einem langsamen Strome von H bei lebhafter Rothglut in röthlichgelben Kryst., SG. 5,40 (Margottet l. c.).

Aus Lsgn. von Zinksalzen fällt K_2Se einen blassrothen Niederschlag, der vielleicht ZnSe, H_2Se ist (Berzelius).

Selen und Cadmium.

CdSe.

Nach Little (A. **112**. 211) entsteht CdSe durch Vereinigung von Cd und Selendampf unter starker Licht- und Wärmeentwickelung, und stellt unter Borax geschmolzen einen schwarzgrauen, kryst. Regulus ähnlich der Zinkblende dar; SG. = 5,79. Margottet (l. c.) erhielt CdSe wie ZnSe, nur bei niedrigerer T. als schwarze, nicht reguläre Kryst., die in zwei senkrechten Richtungen gestreift sind; je nach der Dicke der Kryst. ist die Körperfarbe gelb bis blutroth; SG. 5,80. Durch Fällen von $CdCl_2$ mit H_2Se entsteht nach Uelsmann (A. **116**. 122) ein dunkelbrauner Niederschlag, in HCl unter Entwickelung von H_2Se lösl.

Die Bildungswärme für durch Zusammenschmelzen erhaltenes kryst. CdSe beträgt nach Fabre (C. r. **103**. 345) 26000 cal.; für durch Fällung erhaltenes amorphes CdSe 22900 cal.

Selen und Blei.

PbSe.

Ueber Vorkommen in der Natur (Clausthalit) vergl. Se; neuerer Zeit auch in trachytischen Gesteinen in Cacheuta bei Mendoza, Argentinien, gefunden (Stelzner, Min. Mitth. **1873**. 254).

Durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente von Berzelius als graue, poröse Masse erhalten; unter Borax geschmolzen kleine reguläre Kryst., SG. 8,154, (Little; A. **112**. 212).

Die Bildungswärme findet Fabre (C. r. **103**. 345) für kryst. PbSe = 15760 cal., für durch Fällung mit H_2Se entstandenes amorphes PbSe = 12960 cal.

Selen und Thallium.

Tl_2Se.

Entsteht nach Carstanjen (J. pr. **102**. 65 und 129) durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente in, der Formel Tl_2Se entsprechenden Mengen ohne Feuererscheinung; unter Feuererscheinung (Lamy, Crookes); durch Einleiten von H_2Se in Lsgn. von Tl_2O (Kuhlmann, Bl. [2] **1**. 330). Schwarze, leicht schmelzbare, schlackig-blasig erstarrende Masse; hart und spröde; auf dem frischen Bruche sehr lebhaften Metallglanz zeigend, wird es an der Luft bald missfarbig; S. 340° (Kuhlmann). Wird von H_2O nicht, von verd. H_2SO_4 nur in der Wärme unter Bildung von H_2Se angegriffen. Die Bildungswärme des durch Zusammenschmelzen erhaltenen Tl_2Se beträgt nach Fabre (C. r. **103**. 345) 17720 cal.; die des durch Fällung von Tl_2CO_3 mit H_2Se erhaltenen 14720 cal.

Ein Selenid von der Formel Tl_2Se_3 konnte Carstanjen (l. c.) nicht rein erhalten. Wird mehr als 1 At. Se (jedoch weniger als 3 At.) auf 2 At. Tl verwendet, so entsteht eine in strahlig gruppirten

Säulen kryst. Masse, die an der Luft haltbar, von verd. H_2SO_4 nicht angegriffen, von konz. H_2SO_4 in der Wärme unter Entwickelung von SO_2 und Abscheidung von Se zersetzt wird.

Selen und Kupfer.

Cu_2Se. Kupferselenür.

Findet sich in der Natur als sehr selten vorkommender krystallin. Anflug auf Kalkspathklüften in Skrikerum, Schweden, und Lerbach am Harze, von Haidinger Berzelin genannt. Entsteht nach Berzelius durch Erhitzen von Kupferspähnen mit Se unter Feuererscheinung als schwarze bis stahlgraue Masse; durch Kochen der Lsgn. von Cuprisalzen mit SO_2 und Se als schwarzes Pulver (Parkmann, Sill. [2] 33. 334); das natürliche Cu_2Se ist silberweiss; SG. 6,71.

Die Bildungswärme für Cu_2Se Kryst. beträgt nach Fabre (C. r. **103**. 345) 20840 cal.

CuSe. Kupferselenid.

Entsteht nach Berzelius durch Fällen von Cuprisalzen mit H_2Se als schwarzer Niederschlag, der beim Trocknen stahlgrau wird; nach Little (A. **112**. 211) durch Einwirkung von Selendampf auf glühendes Cu als grünlichschwarze geschmolzene Masse vom SG. 6,665, die in der Hitze die Hälfte des Se verliert und in Cu_2Se übergeht.

Die Bildungswärme beträgt nach Fabre (C. r. **103**. 345) für durch Fällung erhaltenes amorphes CuSe 9700 cal.

Natürlich vorkommende Selenide von Cu und Pb sind mehrere bekannt; so ein von Pisani (C. r. **88**. 391) aus den Anden von Peru beschriebenes Mineral, das am besten der Formel $(Cu_2, Pb)_3Se_2$ entspricht; der Zorgit (vergl. Se, Vorkommen) von sehr wechselnder Zusammensetzung, ist wahrscheinlich ein Gemisch der isomorphen Cu_2Se und PbSe. Der Crookesit von Skrikerum enthält Se, Cu, Tl und kleine Mengen von Ag.

Selen und Silber.

Ag_2Se.

Findet sich natürlich in Tilkerode, Harz, derb und in dünnen Platten von körniger Struktur, eisenschwarz, stark glänzend.

Entsteht durch Zusammenschmelzen von Se und Ag oder durch Fällen einer Lsg. von $AgNO_3$ mit H_2Se; gefälltes Ag_2Se ist ein schwarzes, nach dem Trocknen graues Pulver, das in Rothglut ohne Verlust von Se zur silberweissen Masse schmilzt (Berzelius). Durch Erhitzen von Ag mit überschüssigem Se bei Luftabschluss entsteht nach Berzelius eine graue geschmeidige, unter Rothglut schmelzende Masse von Ag_2Se_2, die an der Luft erh. Se abgibt und in Ag_2Se übergeht.

Die Bildungswärme beträgt nach Fabre (l. c.) für durch Schmelzen erhaltenes, kryst. Ag_2Se 4720 cal., für durch Fällung entstandenes amorphes 2480 cal.

Selen und Quecksilber.

HgSe.

Findet sich in der Natur derb und in feinkörnigen Aggregaten in Clausthal u. a. O. am Harze, nach Tiemann, der es erst 1829 entdeckte, Tiemannit genannt; SG. 7,1 bis 7,4. Entsteht nach Uelsmann (A. **116**. 126) durch Erhitzen von Se und Hg, auch durch anhaltendes Einleiten von H_2Se in eine Lsg. von $HgCl_2$. Sublimirt als graue, metallglänzende, kryst. Masse, SG. 8,877 (Berzelius), in violetten bis purpurfarbigen regulären Kryst. (Little, A. **112**. 211), in dunkel stahlfarbenen Octaedern (Uelsmann, A. **116**. 122); in HNO_3 lösl. als $HgSeO_3$.

Die Bildungswärme beträgt nach Fabre (l. c.) für kryst. HgSe 19 900 cal., für amorphes 16 000 cal.

Ein Mercuroselenid Hg_2Se, das von Little (A. **112**. 211) angeblich erhalten wurde, existirt nicht (Uelsmann l. c.).

Doppelverbindungen mit HgO und $HgCl_2$ erhielt Uelsmann (Selenverbindungen. Göttingen, 1860), und zwar $2HgSe, HgCl_2$ durch Fällen von überschüssiger Lsg. von $HgCl_2$ mit K_2Se oder durch Einleiten von H_2Se bis zur Bildung eines weissen Niederschlages. Durch Behandlung mit NaOH geht das Selenochlorid in schwarzes Oxyselenid 2HgSe, HgO über, das beim Erhitzen in HgSe und Hg neben O zerfällt.

Ein Quecksilberbleiselenid von der Formel (Hg, Pb)Se ist als Lerbachit vom Harze bekannt.

Selen und Cerium.

Entsteht durch Glühen von Cerselenit im Wasserstoffstrom als bräunliches, nach H_2Se riechendes Pulver; gibt an der Luft erh. SeO_2; Säuren lösen es unter Entwickelung von H_2Se (Berzelius).

Selen und Aluminium.

Eine reine Verbindung der beiden Elemente ist nicht bekannt. Nach Wöhler verbinden sie sich in Glühhitze unter Feuererscheinung zu einem schwarzen Pulver, das an der Luft H_2Se abgibt und von H_2O unter Abscheidung von Se und Entwickelung von H_2Se zersetzt wird.

Selen und Indium.

Die Bildungswärme für durch Zusammenschmelzen erhaltenes kryst. InSe beträgt nach Fabre (l. c.) 40 400 cal., für durch Fällung erhaltenes amorphes 34 000 cal. Nähere Angaben über Eigenschaften fehlen.

Selen und Mangan.

Die Bildungswärme für kryst. MnSe beträgt nach Fabre (l. c.) 31 140 cal., für amorphes 27 500 cal. Nähere Angaben über Eigenschaften fehlen.

Selen und Eisen.

FeSe.

Durch Erhitzen von Eisenfeile im Selendampf erhielt schon Berzelius ein graugelbes, metallglänzendes, sprödes Produkt, das von HCl unter Entwickelung von H_2Se zerlegt wird; die Vereinigung erfolgt unter Feuererscheinung. Nach Divers und Shimidzu (Soc. **47.** 441) entsteht beim Erhitzen der beiden Elemente im Graphittiegel im Windofen ein Produkt, das nach dem Erstarren völlig dem gewöhnlichen Schwefeleisen ähnlich sieht, gegen verd. Säuren wenig empfindlich ist, jedoch gepulvert in der Wärme mit HCl einen konstanten Strom von H_2Se entwickelt. Bei der Darstellung geht der grösste Thl. Se verloren, das Produkt hat deshalb keine gleiche Zusammensetzung, sondern enthält Fe, FeSe, aber auch $FeSe_2$.

Die Bildungswärme für kryst. FeSe ist nach Fabre (l. c.) = 18440 cal., für amorphes 15620 cal.

Aus Eisenoxydulsalzen fällt H_2Se einen violettenbraunen, aus $Fe(C_2H_3O_2)$ einen schwarzen Niederschlag; Eisenoxydsalze werden zuerst reduzirt, dann ebenso gefällt; in Alkalien, $(NH_4)_2S$ unlösl., in Säuren, auch Essigsäure, lösl. (Reeb, J. Pharm. [4] 9. 173).

Fe_2Se_3.

Entsteht nach Little (A. **112.** 211) beim Schmelzen von FeSe mit überschüssigem Se unter Borax als graugelbe, metallische, leicht zu pulvernde Masse; SG. 6,38; an der Luft veränderlich.

$FeSe_2$.

Bildet sich nach Berzelius beim Erhitzen von FeSe mit Se in einer Retorte, bis kein Se mehr fortgeht; wird von HCl nicht gelöst; gibt in hoher T. Se ab.

Selen und Kobalt.

CoSe.

Nach Berzelius entsteht beim Erhitzen der beiden Elemente eine dunkelgraue, metallglänzende, schmelzbare Masse. Little (A. **112.** 211) erhielt durch Erhitzen von Co im Selendampf CoSe als spröde, schwerschmelzbare Masse, SG. 7,65, welches unter Borax geschmolzen einen gelben kryst. Regulus gibt.

Die Bildungswärme beträgt nach Fabre (l. c.) für kryst. CoSe 19280 cal., für amorphes 15200 cal.

Selen und Nickel.

NiSe.

Entsteht nach Little (l. c.) durch Erhitzen von Ni im Selendampf und Schmelzen der entstandenen silberweissen Masse unter Borax als goldgelbe, vollkommen kryst. Verbindung vom SG. 8,46.

Die Bildungswärme beträgt nach Fabre (l. c.) für kryst. NiSe 18420 cal., für amorphes 14800 cal.

Selen und Chrom.

Cr_2Se_3.

Moissan (C. r. **90**. 817) erhielt Cr_2Se_3 aus Cr_2Cl_6 oder Cr_2O_3 durch Erhitzen in H_2Se oder Selendampf, der durch H oder N mitgerissen wird, als schwarze, glänzende kryst. oder schwarzbraune amorphe Masse, die durch längeres Glühen in H in CrSe, Chromselenür, ein schwarzes, leicht verglimmendes Pulver, verwandelt wird.

Selen und Molybdän.

Nach Uelsmann (A. **116**. 125) färbt sich eine Lsg. von Ammoniummolybdänat beim Sättigen mit H_2Se dunkelbraun, und Säuren fällen daraus braunes $MoSe_3$, das jedoch nicht rein erhalten wurde.

Selen und Wolfram.

Nach Uelsmann (Selenverbindungen. Göttingen, 1860) bildet sich durch Sättigen von Natriumwolframat mit H_2Se und Zersetzen des Selenosalzes mit HCl ein schwarzer Niederschlag von $WoSe_3$, der zu glänzend schwarzen Stücken eintrocknet und durch Erhitzen in $WoSe_2$ übergeht; lösl. in Alkalien, Schwefel- und Selenalkalien.

Selen und Gold.

Aus einer Lsg. von $AuCl_3$ wird nach Uelsmann (A. **116**. 125) durch H_2Se ein schwarzer Niederschlag Au_2Se_3 gefällt; SG. 4,65 bei 22°; beim Glühen entweicht Se, das auch durch HNO_3 daraus gelöst wird; am Lichte zersetzlich unter Abscheidung von Au.

Eine Verbindung $AuCl_3$, $SeCl_4$ entsteht nach Lindet (C. r. **101**. 1492) auf Zusatz von $AuCl_3$ zu einer Lsg. von $SeCl_4$ in $AsCl_3$ in Form von orangerothen, tafelförmigen Kryst.

Selen und Platin.

Nach Berzelius vereinigen sich die beiden Elemente unter Feuererscheinung zu einem grauen unschmelzbaren Pulver, dessen Formel nicht sicher festgestellt ist.

von Sommaruga.

Tellur.

Te.

AG. nach Stas und Meyer-Seubert 127,70; nach Brauner muss dasselbe gegen 124 betragen, und ist alles Te, das als rein gilt, mit einem anderen Element von höherem AG. verunreinigt. MG. in hoher T. entsprechend Te_2.

Geschichtliches. Te wurde 1782 von Müller von Reichenstein in siebenbürgischen Golderzen entdeckt, von Klaproth 1798 (Beiträge zur chem. Kenntniss d. Mineralkörper. **3**. 1; Crell, Ann. **1**. 91; Gilb, **12**. 246) näher untersucht und Te benannt.

Die meisten Tellurverbindungen sind von Berzelius (Schw. **6**. 311 und **34**. 78. P. A. **28**. 392 und **32**. 1 und 577) dargestellt und untersucht worden.

Vorkommen: Te ist ein seltenes Element und sein Vorkommen auf wenige Fundorte beschränkt. Gediegen Te findet sich, etwas Au und Fe enthaltend, in Facebay bei Zalathna in Siebenbürgen, auch in den Gruben Keystone und Mountain Lion im Magniola-Revier, Colorado (Genth, D. **227**. 98); Tellurit (TeO_2) an den gleichen Orten Siebenbürgens, Amerikas; Tellurblei oder Altait in der Grube Sawodinsky am Altai, Calaveras-Gebiet in Californien; Coloradoit oder Quecksilbertellur in Colorado; Tellursilber oder Petzit am Altai und in Siebenbürgen; Schrifterz, $Ag_2Te_3 + AuTe_3$ in Siebenbürgen und Californien; Blättertellur $(Au, Pb)_2(Te, S, Sb)_3$ in Siebenbürgen; Tetradymit ($2Bi_2Te_3, Bi_2S_3$) bei Schemnitz in Ungarn, Virginien und Nord-Carolina; Arsenotellurit ($2TeS_2, As_2S_3$) (Hannay, Ch. N. **27**. 318) in Virginien; Magnolit Hg_2TeO_4 und Ferrotellurit $FeTeO_4$ in Colorado (Genth, Zeitft. Kryst. **2**. 7). In Mexiko und Bolivia finden sich ged. Te, Hessit (Ag_2Te), Petzit, Altait, Melonit (Ni_2Te_3), Calaverit ($AuTe_2$), Montanit (Bi_2O_3, $TeO_3 + 2H_2O$) (Burkart, Jahrb. Min. **1873**. 476); auch in Californien, Nord-Carolina, Montana (Genth, Sill. [2] **44**. 306). In Japan findet sich orangerother S, der 0,17 Te, 0,06 Se und 0,01 As enthält (Divers und Shimidzu, Ch. N. **48**. 284).

Darstellung. Aus Tellurwismuth (Tetradymit) durch vorsichtiges Glühen des mechanisch gereinigten Minerals mit K_2CO_3 oder Na_2CO_3 und Kohle, welche letztere durch Verkohlung von der Masse beigemengtem Olivenöl oder Weinstein dargestellt werden kann, oder als solche

zugesetzt wird. Die bei möglichstem Abschlusse der Luft erkaltete Masse wird mit ausgekochtem, luftfreiem H_2O ausgezogen, hiedurch K_2Te in Lsg. überführt, während Bi als Metall zurückbleibt. Aus der weinrothen Lsg. des K_2Te fällt beim Durchleiten eines Luftstromes Te als graues Metallpulver nieder. Dies enthält, wenn in dem Mineral Se vorhanden war, dieses sowie Spuren von Ca, Mn, Fe u. s. w., es ist jedoch frei von S (Berzelius).

Aus Tellursilber durch Dest. im Chlorstrome, wobei AgCl zurückbleibt, $TeCl_4$ sich verflüchtigt; aus der mit HCl bereiteten Lsg. des letzteren wird Te durch $KHSO_3$ gefällt; enthält gewöhnlich kleine Mengen von Se. Auch durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Tellursilber mit 1 Thl. Salpeter und 1,5 Thln. K_2CO_3 im Silbertiegel, Ausziehen der Masse mit H_2O, wobei Ag zurückbleibt, K_2TeO_4 in Lsg. geht, und Reduktion des durch Beimengen von Kohle und Eindampfen in feste Form gebrachten Salzes. Weiteres Verfahren wie bei Tellurwismuth (Berzelius). Durch Behandlung von Tellursilber mit HNO_3 kann Ag gelöst werden, die im Rückstande enthaltene H_2TeO_3 mit K_2CO_3 und Oel durch Glühen zu K_2Te reduzirt werden (Berzelius).

Aus Blättertellur durch Ausziehen der Sulfide mit heisser HCl, Oxydation des aus Tellurgold bestehenden Rückstandes mit HNO_3, Abdampfen der vom Au abgegossenen Lsg. zur Trockene und Fällen des Te mit $KHSO_3$ (Berthier, A. ch. **51**. 156).

Ueber Darstellungsmethoden vgl. auch Gersdorf und Kölreuter (N. Tr. **8**. 2, 285. Schw. **62**. 213).

Zur Darstellung von Te im grösseren Maasstabe können wohl nur die sogen. Tellurschliche, d. i. fein gepochte Tellurerze, in Betracht kommen. Nach A. Löwe (J. pr. **60**. 163) werden zuerst durch verd. HCl die vorhandenen Karbonate gelöst; die darin unlösl. Masse, die nach Schrötter (Wien. Ak. Anz. **1872**. 89) oft nur 38% des ursprünglichen Schliches beträgt, wird in das dreifache Gewicht konz. H_2SO_4 eingetragen, und nachdem die erste von selbst eintretende Reaktion vorüber ist, wird in gusseisernen Kesseln zum Kochen erh., bis kein SO_2 mehr entweicht. Die mit H_2SO_4 behandelte Masse wird in salzsäurehaltiges H_2O eingetragen, dadurch das Ag_2SO_4 in unlösl. AgCl verwandelt, die gebildete H_2TeO_3 gelöst, und aus dem Filtrat Te durch Zn gefällt. Solches Rohtellur enthält Sb, As, Cu und Pb. Aus dem in HCl unlösl. Rückstande wird Au und Ag gewonnen (vergl. Schwarz, D. **186**. 29). Schrötter (l. c.) hat das Verfahren in der Weise modifizirt, dass er die mit verd. HCl behandelten Schliche mit Königswasser behandelt, wodurch Au in die Lsg., Ag von vornherein in den Rückstand, der aus $PbCl_2$, Quarz, SbOCl und etwas H_2TeO_3 besteht, eingeht. Aus der Königswasserlsg. wird nach dem Abdampfen des Säureüberschusses zuerst Au mit $FeSO_4$ oder nach einer späteren Angabe (Wien. Ak. Anz. **1872**. 135) durch Pb gefällt, aus dem Filtrate endlich mit Zn das Te ausgeschieden. Auch das so gewonnene Te ist niemals rein. Shimosé (Ch. N. **49**. 26) verarbeitet Bleikammerschlamm, indem zunächst der eigentliche Schlamm von der darüber stehenden gelben Flüss., die gleichfalls Se und Te enthält, getrennt wird; er wird mit Na_2CO_3 und konz. Lsg. von KCN digerirt, sodann mit H_2O verd. und zum Kochen erh.; dabei geht Te als KCNTe (Shimosé, Ch. N. **49**. 157) in Lsg.; nach dem Ansäuern der decan-

tirten Flüss. mit HNO_3 wird mit H_2S gefällt, der Tellursulfidniederschlag abfiltrirt, getrocknet und mit KCN geschmolzen; aus der in H_2O gelösten Masse wird Te durch einen Luftstrom gefällt.

Zur Gewinnung von ganz reinem Te aus Rohtellur verfährt Brauner (M. **1889**. 411) in der Weise, dass dasselbe in Königswasser gelöst, die Lsg. wiederholt mit HCl zur Entfernung der NHO_3 eingedampft, und der Abdampfrückstand mit heisser HCl und H_2O behandelt wird. Dabei scheidet sich $PbCl_2$ ab, H_2TeO_3 geht in Lsg. Durch SO_2 bei 60 bis 70° wird Te mit Cu und etwas Pb gemischt gefällt, während die übrigen Metalle in der von Kupfersalz grün gefärbten Lsg. enthalten sind. Um schliesslich das Te von dem beigemengten Cu und Pb zu befreien, wird im Wasserstoffstrome in Porzellantiegeln mit dem fünffachen Gewichte KCN geschmolzen, die K_2Te enthaltende Schmelze bei möglichstem Abschlusse der Luft gelöst und filtrirt, und durch diese Lsg. ein tagelang andauernder Luftstrom hindurchgetrieben, durch welchen Te kryst. gefällt wird; die farblose Flüss. enthält das Cu als $Cu(CN)_2$, 2KCN. Zuletzt wird das getrocknete Te im Wasserstoffstrome dest. Das kondensirte Te, das oft centimeterlange Krystallnadeln bildet, ist so rein, dass fremde bekannte Elemente nicht darin nachweisbar waren. Die Reindarstellung soll nach Schuller (J. **1884**. 1550) durch Dest. von Rohtellur im Vakuum unter Zurücklassung der Verunreinigungen als Telluride gelingen.

Zur Trennung von etwa verhandenem Se (vergl. auch Berzelius, P. A. **32**. 11 und Wehrle, Zeitft. Phys. Math. **3**. 317) hat Stolba (D. **198**. 262) die Reduktion der H_2TeO_3 mit Traubenzucker in Kalilauge vorgeschlagen, wobei bloss Te, nicht aber Se reduzirt werden sollte; später hat indess Stolba selbst (J. **1873**. 214) gefunden, dass wenigstens in alk. Lsg. auch Se reduzirt wird. Die fragliche Trennung gelingt nach Shimosé (Ch. N. **49**. 26) durch Einleiten von SO_2 in heisse salzsaure Lsg. von H_2SeO_3 und H_2TeO_3, indem dadurch zuerst alles Se, dann das an seiner schwarzen Farbe leicht kenntliche Te gefällt wird. Wird statt gasförmigem SO_2 eine konz. Lsg. von H_2SO_3 in ziemlichem Ueberschusse (fünffaches Vol.) angewendet, so fällt aus salzsäurefreien Lsgn. nur Se, und aus dem Filtrate nach Zusatz von HCl und neuerlichem Behandeln mit SO_2 alles Te, das dann rein ist (Divers und Shimosé, Ch. N. **51**. 199). Eine eigenthümliche Methode der Gewinnung von reinem Te aus Rohtellur hat Himly (J. **1877**. 213) angegeben. Es wird Rohtellur in verd. Kalilauge als negativer Pol in einer Zersetzungszelle benutzt; durch den Strom wird zuerst K_2Te gebildet, das durch den am + Pole entwickelten O zu regulinischem Te zersetzt wird.

Eigenschaften. Reines Te ist eine kryst. silberglänzende Masse, unveränderlich an der Luft; Kryst. hexagonal (Breithaupt, P. A. **7**. 527; Schw. **52**. 168. Krystallformen siehe Rose); schöne Kryst. erhält man nach Ditte (C. r. **74**. 980) beim Erhitzen eines senkrecht stehenden mit Te und H_2O beschickten Rohres, dessen oberes Ende bei gewöhnlicher T. gehalten wird; durch fortwährende Bildung und Zerfall von H_2Te entstehen bis 20 mm lange Prismen von glänzend weisser Farbe. Auch durch Erstarren von geschmolzenem Te entstehen leicht rhomboedr. Kryst., die mit den Formen des As und Sb isomorph sind. SG. 6,115 (Klaproth), 6,1379 (Magnus), 6,2445 (Berzelius), 6,343

(Müller). Durch Fällung wird es amorph erhalten; nach Brauner (l. c.) auch auf diese Weise kryst. Te ist spröde, leitet die Wärme nur mässig. Sein Vermögen, die Elektrizität zu leiten, ist nach Matthiesen (P. A. **103**. 428) bei 19,6° = 0,000777 (Ag bei 0° = 100); nach Adams (P. A. **159**. 629) ist Te in dieser Beziehung gegen Belichtung unempfindlich, durch Erwärmen nimmt der Leitungswiderstand ab. Exner (A. W. **73**. 285) beobachtete beim Erwärmen eines Tellurstabes bis ca. 90° ein mässiges Wachsen des Widerstandes; mitunter war die Grenze erst bei 145°; von da ab bis 200° nimmt der Widerstand ab; beim Abkühlen wächst er stetig und ganz bedeutend, so dass er bei Zimmert. 5—6mal so gross ist, als er vor dem Versuche war; mit der Dauer der Abkühlungszeit variirt auch die Aenderung im Leitungswiderstand. Zwei durch Schmelzen erhaltene Stäbe zeigten, Ag = 100 gesetzt, einen Leitungswiderstand

		I.	II.
bei 200°	. . . .	I. 0,00351	II. 0,00310
bei 20°	n. d. Schmelzen	I. 0,00286	II. 0,00298
	n. langs. Abkühlen	I. 0,000435	II. 0,000437

Die spez. Wärme ist nach Regnault (J. pr. **71**. 267) für kryst. Te 0,0474, für gefälltes 0,05165, nach Kopp (Spl. **3**. 290) für kryst. 0,0475, nach Fabre (C. r. **105**. 1249) für in H dest. Te 0,04832, für in SO_2 dest. Te 0,05182, für gefälltes Te 0,05252.

Die Umwandlungswärme für den Uebergang von amorphem Te in kryst. ist = —12,09 cal. (Berthelot und Fabre, C. r. **104**. 1405).

Der Ausdehnungskoeffizient ist nach Fizeau (C. r. **68**. 1125) = 0,00001675 bei 40°. Spring (Bl. de l'ac. roy. de Belg. [3] **2**. 88) findet denselben

	bei 20°	40°	60°	80°	100°
für Te bei 6000 Atm. komprimirt	= 0,00001041	1029	1011	1014	1063
für nicht komprimitirtes Te	= 0,00001032	1104	1121	1120	1106

Der S. ist 452° (Carnelley und Williams, Soc. **37**. 125); in hoher T. lässt sich Te sublimiren (Wöhler und Oppenheim, J. pr. **71**. 267) auch dest. Ueber das Spectrum liegen Untersuchungen von Plücker und Hittorf, Thalén, Salet (Bl. [2] **16**. 195), Ditte vor; das Absorptionsspectrum des goldgelben Dampfes hat Gernez (C. r. **74**. 1190) untersucht. Die D. ist nach Deville und Troost (C. r. **56**. 891) bei 1390° = 9,0, bei 1439° = 9,08, ber. für Te_2 = 8,84.

Das AG. des Te wurde von Berzelius = 128,28, von Hauer (J. pr. **73**. 98) = 128, von Wills (A. **202**. 242) durch Bestimmung des Bromgehaltes im Kaliumtellurbromid gefunden = 126,83. Da aber diese Zahl höher ist, als die nach dem periodischen Gesetze zu erwartende = ca. 124 ist, so nimmt Brauner an, dass in dem als reines Te angesehenen Körper andere Elemente von höherem AG. vorhanden sind, von denen eines das Ditellurium Mendelejeff's mit dem AG. = 212, wahrscheinlich mit dem Austriacum identisch ist (M. **1889**. 411).

Das Te ist wie S und Se zweiwerthig und vierwerthig; manche Verbindungen lassen sich ebensogut von $\overset{VI}{Te}$ ableiten.

Von H_2O wird es selbst bei 160° nicht verändert (Cross und Higgin, Soc. **35**. 249); in Luft oder O verbrennt es mit grüngesäumter Flamme zu TeO_2; von Ozon wird es bei Gegenwart von H_2O zu H_2TeO_4

oxydirt (Mailfert, C. r. **94**. 860 und 1186); von HCl nicht angegriffen, von HNO_3 und Königswasser nur in H_2TeO_3 (vergl. TeO_2 und H_2TeO_3) verwandelt. In konz. H_2SO_4 ist es angeblich unverändert mit purpurrother Farbe lösl.; dagegen bilden sich nach Rose (Handb. der analyt. Chemie) beim Lösen von Te in H_2SO_4 SO_2 und H_2TeO_3, was Schultz-Sellac (B. **4**. 109) und Hilger (A. **171**. 211) bestätigen. Von SO_3 wird es nach Schultz-Sellac (Bl. [2] **15**. 46) in niedriger T. beinahe nicht verändert; R. Weber (J. pr. [2] **25**. 218) erhielt durch Einwirkung von völlig trockenem gepulvertem Te auf ganz reines SO_3 einen roten Körper $TeSO_3$ (vergl. dort). Von heissem KOH wird Te zu K_2Te und K_2TeO_3 gelöst, und scheidet sich aus einer solchen Lsg. beim Erkalten oder Verdünnen mit H_2O alles Te ab; konz. Lsg. von KCN löst Te nach Shimosé (Ch. N. **49**. 157) in der Wärme auf; durch HCl, nicht durch den O der Luft oder alkalische Zuckerlsg., ist alles Te aus dieser Lsg. fällbar. Durch Schmelzen mit Salpeter liefert es das betreffende Salz der H_2TeO_4.

Erkennung. Tellurverbindungen geben vor dem Löthrohr auf Kohle einen weissen Beschlag, der die Reduktionsflamme grün färbt und dabei verschwindet. Im offenen Glasrohr erh. geben Tellurverbindungen ein Sublimat von Tellurdioxyd, welches beim Erhitzen zu Tropfen schmilzt. Nach Kobell ist die rothe Färbung von konz. H_2SO_4 durch Tellurerze sehr charakteristisch.

Tellurwasserstoff.

H_2Te; MG. 139,70; 100 Thle. enthalten 98,46 Te, 1,54 H.

Von Davy (Gilb. Ann. **37**. 48) 1810 entdeckt.

Bildet sich durch direkte Vereinigung der beiden Elemente in hoher T., es findet sich desshalb dem H beigemengt, der aus einem Sublimationsapparate für Te entweicht (Löwe, A. W. **10**. 727). Wöhler und Schönlein (A. **86**. 201) fanden diese Angabe nicht bestätigt, Becker (A. **180**. 257) bestätigte sie und Brauner (M. **1889**. 446) gibt an, dass unter den genannten Bedingungen ein ungemein übel riechendes Gas von höchst giftigen Eigenschaften, das sich dem H_2Te ähnlich verhält, entsteht.

Zur Darstellung eignet sich am besten die Zersetzung von ZnTe oder FeTe, die durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente in passenden Mengen erhalten werden, mit HCl (Berzelius).

Farbloses Gas von dem H_2S ähnlichen Geruche, verbrennt mit blauer Flamme zu H_2O und TeO_2. Es dissociirt nach Ditte (C. r. **74**. 980) bei relativ niedriger T.; die Dissociation erreicht bei höherer T. ein Maximum und wird in noch höherer T. wieder geringer. Seine Bildung aus Te und H_2O unter Druck und den Zerfall des gebildeten H_2Te hat Ditte (l. c.) zur Darstellung grosser Kryst. von Te benutzt.

In H_2O ziemlich lösl.; durch den O der Luft wird aus der Lsg. Te abgeschieden, indess nebenher H_2O gebildet wird. Seine Bildungswärme fanden Berthelot und Fabre (C. r. **105**. 92) = —19,5 Cal.

H_2Te gleicht dem H_2S und H_2Se, gibt wie diese Salze die Telluride. Diese entstehen durch Zusammenschmelzen von Te mit

Metallen, durch Reduktion von tellurigsauren und tellursauren Salzen mit H in höherer T., durch Einwirkung von Kohle auf Tellurite oder Gemenge von TeO_2 mit Metalloxyden oder Carbonaten in hoher T., durch Fällung von Metallsalzen mit H_2Te oder Telluriden (Berzelius, Davy).

Tellur und Sauerstoff.

Ausser den beiden lange schon bekannten Oxyden TeO_2 und TeO_3, denen die Säuren H_2TeO_3 und H_2TeO_4 entsprechen, ist neuerer Zeit auch noch ein niedrigeres Oxyd TeO bekannt worden.

Telluroxyd.

TeO; MG. 143,66.

Beim Erhitzen des von R. Weber (J. pr. [2] 25. 218) und Divers und Shimosé (Ch. N. 47. 221) gleichzeitig entdeckten Tellurschwefelsesquioxyd $TeSO_3$ im Vakuum auf über 180° entstehen TeO und SO_2. Auch beim Eingiessen der bekannten purpurrothen Lsg. von Te in H_2SO_4 in viel H_2O, wahrscheinlich auch bei der Zersetzung von $TeSO_3$ mit H_2O entsteht TeO.

Schwarze Masse mit einem Stiche ins Braune, nimmt beim Drücken Graphitglanz an, an trockener, auch gewöhnlicher Luft sehr beständig; Säuren greifen es leicht an; HNO_3 und andere saure Oxydationsmittel geben leicht TeO_2; kochende HCl spaltet es sofort in Te und TeO_2; SO_3 ist ohne Wirkung, durch H_2SO_4 wird es roth gefärbt und scheidet sich bald Tellursulfat $Te(SO_4)_2$ ab; gasförmiger HCl wird absorbirt, bei mässigem Erwärmen tritt Schmelzung ein und es sublimirt $TeCl_4$. (Divers und Shimosé l. c.)

Tellurdioxyd.

Tellurigsäureanhydrid.

TeO_2; Konstitutionsformel $\overset{II}{Te}\genfrac{}{}{0pt}{}{-O}{-O}\!>$ oder $\overset{IV}{Te}\genfrac{}{}{0pt}{}{=O}{=O}$; MG. 159,62;

100 Thle. enthalten 80,00 Te, 20,00 O.

Von Berzelius (Schw. 6. 311) zuerst dargestellt.

Ueber das Vorkommen in der Natur vergl. Te.

TeO_2 bildet sich beim Verbrennen von Te in Luft oder O; entsteht besonders leicht durch Abspaltung von H_2O aus H_2TeO_3. Auf fein vertheiltes Te wirkt verd. HNO_3 (SG. 1,25) nach Klein und Morel (C. r. 99. 540 und 567) selbst bei — 11°; jedoch tritt nicht vollständige Lsg. ein; beim Verd. mit H_2O fällt aus der Lsg. das Anhydrid TeO_2 aus, indess basisches Nitrat $4TeO_2, N_2O_5, 1\frac{1}{2}H_2O$ in der Lsg. bleibt. Wird die Lsg. von Te in HNO_3 oder Königswasser sofort nach ihrer Bereitung in H_2O gegossen, so scheidet sich das Hydrat H_2TeO_3 aus; nach längerem Stehen der Lsg. (15 Minuten bis einige Stunden) fällt jedoch TeO_2 (Berzelius); Alk. befördert die Ausscheidung von kryst.

TeO_2 (Oppenheim). Durch Zersetzen von $TeCl_4$ in kochend heisser HCl-Lsg. mit heissem H_2O wird gleichfalls TeO_2 erhalten, da H_2TeO_3 in wässeriger Lsg. schon bei 40°, ebenso wie beim Trocknen, in TeO_2 übergeht.

TeO_2 stellt, auf nassem Wege bereitet, farblose quadratische Oktaeder, SG. 5,65 bis 5,68 bei 0° dar; die durch Schmelzen und Erstarrenlassen erhaltenen Kryst. sind rhombische Nadeln von SG. 5,88 bis 5,91 bei 0°; TeO_2 ist somit dimorph (Klein und Morel, C. r. **100**. 1140). Nach Clarke (Sill. [3] **14**. 281) ist SG. 5,7559 bei 12,5°, 5,7841 bei 14°.

Es schmeckt unangenehm metallisch, ist in H_2O sehr wlösl.; bedarf nach Klein und Morel (C. r. **99**. 540 und 560) 150000 Thle. H_2O. Wird von verd. Säuren, mit Ausnahme von heisser verd. H_2SO_4, die es zu Tellursulfat (vergl.) löst, wenig angegriffen, von konz. Säuren leicht gelöst. NH_3 und Carbonate lösen nur wenig TeO_2; KOH und NaOH dagegen lösen es leicht zu Telluriten. Beim Erhitzen wird TeO_2 gelb, beim Abkühlen wieder weiss; im bedeckten Tiegel kaum flüchtig, kann TeO_2 in einem Luftstrom sublimirt werden. Beim Erhitzen mit Kohle wird es leicht reduzirt.

Verbindungen mit Säuren.

a) Mit Halogenwasserstoffsäuren.

Gasförmiger HCl wird nach Ditte (C. r. **83**. 336 und 446) von kryst. wie amorphem TeO_2 unter starker Wärmeentwickelung absorbirt; bei —10° bildet sich eine hellbraune Substanz $TeO_2 + 3HCl$, in mässig höherer T. $TeO_2 + 2HCl$, das bis 90° beständig, beim stärkeren Erhitzen unter Schmelzen und Abspaltung von H_2O und HCl in $TeOCl_2$ übergeht.

HBr wird ebenso von TeO_2 aufgenommen; bei —15° bilden sich beinahe schwarze, jodähnliche Kryst. von $TeO_2 + 3HBr$, die nur bis —14° beständig sind; bei dieser und höheren T. entstehen tiefbraune, zusammengeballte Kryst.-Flitter; bei 300° entsteht $TeOBr_2$.

Die analogen Verbindungen mit HJ und HFl sind wohl beobachtet, aber nicht näher untersucht worden.

b) Mit Sauerstoffsäuren.

H_2SO_4 löst TeO_2 wie Te auf; Berzelius unterschied zwar ein sog. zweifach schwefelsaures und schwefelsaures Telluroxyd; doch waren die von ihm erhaltenen Verbindungen nicht rein. Klein (C. r. **99**. 326) erhielt durch Auflösen von TeO_2 in heisser, mit dem drei- bis vierfachen Gewichte H_2O verd. H_2SO_4 beim Abdampfen Krystallblättchen von $2TeO_2.SO_3$. Brauner (M. **1889**. 419) stellte das Salz durch Lösen von TeO_2 in HCl und Abdampfen mit H_2SO_4, bis keine Säure mehr entweicht, dar; glänzende Kryst., die hohe T. ohne Zersetzung vertragen. Nach Berzelius bleibt beim Glühen TeO_2 zurück. Durch heisses H_2O wird die Verbindung zersetzt.

HNO_3 gibt nach Klein (C. r. **99**. 326) bei Einwirkung einer Säure von SG. 1,15 bis 1,35 auf Te und Abdampfen der Lsg. in gelinder Wärme kleine Nadeln, nach einer späteren Angabe von Klein und Morel (C. r. **100**. 1140) orthorhombische Prismen von $4TeO_2, N_2O_5, 1\frac{1}{2}H_2O$; aus der Lsg. kryst. die Verbindung reichlich; erst bei der Schmelztemperatur des Pb tritt Zerfall ein und unter Entwickelung von rothen Dämpfen bleibt TeO_2 zurück. Auch durch Lösen von TeO_2 in HNO_3 zu erhalten. Wie das Sulfat durch heisses H_2O zersetzlich.

Tellurige Säure.

H_2TeO_3; Konstitutionsformel $HO-\overset{II}{Te}-O-OH$ oder $\overset{IV}{Te}\begin{matrix}-OH\\=O\\-OH\end{matrix}$;

MG. 177,58; 100 Thle. enthalten 71,91 Te, 1,13 H, 26,96 O.

Entsteht durch Lösen von Te in NHO_3 oder Königswasser (Berzelius), auch in konz. H_2SO_4 unter Entwickelung von SO_2 (Schulz-Sellac; Hilger l. c. vergl. Te). Werden solche Lsgn. alsbald in H_2O gegossen, so scheidet sich H_2TeO_3 als weisser flockiger Niederschlag aus; nach längerem Stehen der Lsgn. fällt TeO_2 krystallinisch aus. Durch Zersetzung von Telluriten, die in kaltem H_2O gelöst werden müssen, mit HNO_3, auch durch Zersetzen von $TeCl_4$ mit kaltem H_2O entsteht H_2TeO_3; nach letzterer Methode bildet sich meistens auch etwas $TeOCl_2$. Nach einer der genannten Methoden dargestellt, muss der Niederschlag von H_2TeO_3 mit kaltem H_2O gewaschen und an der Luft unter 12° getrocknet werden, da sonst TeO_2 daraus entsteht (Berzelius).

Leichte, weisse Masse von metallischem Geschmacke, feuchtes Lackmuspapier sogleich röthend; ziemlich lösl. in H_2O; sehr leicht in TeO_2 und H_2O zersetzlich; nach Berzelius beginnt die Zersetzung schon bei 40°, oft in noch niedrigerer T.

Die Bildungswärme ist nach Thomsen (thermochem. Unters. Bd. 2. 278) für (Te, O_2, aq) = +77180 cal.

Durch SO_2 (Wehrle, Zeitft. Phys. Math. 9. 138), $HRSO_3$, Zn, Sn, Sb (Klaproth, Crell's Ann. 1. 91), durch Fe, Cu (Berzelius), Cd, Pb, Hg (Fischer, P. A. 12. 502), Traubenzucker (Stolba, Fr. **1872**. 437) wird H_2TeO_3 reduzirt; durch H_2S wird nach Berzelius angeblich TeS_2 als brauner, in Schwefelalkalien lösl. Körper gefällt (vergl. Te und S); durch Magnesiumsalz und NH_3 wird H_2TeO_3 vollständig, aber als nicht krystallinischer Niederschlag gefällt (Hilger und von Gerichten, Fr. **1874**. 132).

Die Konstitution ist derjenigen der H_2SO_3 und H_2SeO_3 analog; von $\overset{IV}{Te}$ abgeleitet $\overset{IV}{Te}\begin{matrix}-OH\\=O\\-OH\end{matrix}$, von $\overset{II}{Te}$ ausgehend $HO-\overset{II}{Te}-O-OH$; die Säure ist zweibasisch, gibt saure und neutrale Salze (Tellurite); die sogen. übersauren Salze sind von einer, der pyroschwefligen Säure analogen pyrotellurigen Säure $\begin{matrix}TeO\begin{matrix}-OH\\-\end{matrix}\\ \quad O\\TeO\begin{matrix}-\\-OH\end{matrix}\end{matrix}$ abzuleiten.

Die Alkalisalze entstehen durch Lösen von TeO_2 oder H_2TeO_3 in wässerigem KOH, NaOH leicht; in NH_3 löst sich TeO_2 schwierig. In Schmelz-T. zerlegt TeO_2 die Carbonate. Die Salze mit den alkalischen Erden, die in H_2O schwerlösl. sind, sowie diejenigen der Schwermetalle, die in H_2O unlösl. sind, werden durch Umsetzung eines Alkalitellurites mit lösl. Salzen des betreffenden Metalles erhalten. Durch die CO_2 der Luft werden Lsgn. von R_2TeO_3 zersetzt; in konz. HCl lösen sich Tellurite ohne Entwickelung von Cl (Berzelius).

Salze der H_2TeO_3.

Mit ZrO_2 existirt eine Verbindung, die durch Fällung in weissen Flocken entsteht (Berzelius); ebenso mit ThO_2 ein weisser Niederschlag.

K_2TeO_3, durch Schmelzen aus grösseren Kryst. bestehende Masse, reagirt alkalisch; die wässerige Lsg. wird über H_2SO_4 syrupdick, erstarrt zu einer körnigen, nicht zerfliesslichen Masse; durch CO_2 in saures Salz übergehend (Berzelius).

$KHTeO_3$, beim Kochen von H_2TeO_3 mit wässerigem K_2CO_3; auch durch Zusammenschmelzen, beim Abkühlen zur ausgezeichnet kryst. farblosen Masse erstarrend, durch kaltes H_2O in K_2TeO_3 und das folgende Salz zerlegt; durch Lösen in heissem, viel K_2TeO_3 enthaltendem H_2O als harte kryst. Rinde (Berzelius).

$KHTe_2O_5 . 1\frac{1}{2}H_2O$, sogen. vierfach saures oder übersaures Salz aus dem vorigen zu erhalten; auch bei längerem Kochen von geschmolzenem und gepulvertem TeO_2 mit wässerigem K_2CO_3 und Filtriren der heissen Lsg., perlglänzende Körner aus mikroskopischen sechsseitigen Säulen und Tafeln bestehend. Kaltes H_2O entzieht K_2TeO_3 und $KHTeO_3$, gallertartige H_2TeO_3 zurücklassend; kochendes H_2O spaltet in ungelöst bleibendes TeO_2 und sich lösendes $KHTeO_3$; durch Erhitzen verliert es das H_2O, schmilzt bei beginnender Glühhitze (Berzelius).

$K_2H_4Te_6O_{15}$ oder $K_2Te_6O_{13} . 2H_2O$, Salz einer hexatellurigen Säure, durch Einwirkung von Oxalsäure auf K_2TeO_3 als weisses amorphes Pulver (Klein und Morel, C. r. 100. 1140).

Na_2TeO_3, durch Schmelzen in grossen regelmässigen Kryst. zu erhalten; lösl. in kaltem wie heissem H_2O, daraus nicht kryst., durch Alk. bilden sich nach einigen Tagen grosse Kryst. von wasserhaltigem Salze (Berzelius).

$NaHTeO_3$ entspricht und verhält sich wie das Kaliumsalz (Berzelius).

$NaHTe_2O_5 . 2H_2O$, aus der kochenden Lsg. des vorigen beim langsamen Abkühlen in perlglänzenden Schuppen und dünnen sechsseitigen Tafeln; Verhalten wie das des Kaliumsalzes (Berzelius).

Li_2TeO_3, Darstellung und Verhalten wie beim Kaliumsalz; die wässerige Lsg. trocknet über H_2SO_4 zur erdigen, kaum kryst. Masse ein (Berzelius).

$LiHTeO_3$ und **$LiHTe_2O_5$**, die beiden sauren Salze; letzteres bildet weisse Körner (Berzelius).

$(NH_4)HTe_2O_5 . 1\frac{1}{2}H_2O$, aus H_2TeO_3 auch $TeCl_4$ mit warmer wässeriger Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$ als weisser undurchsichtiger körniger Niederschlag; in Alk. unlösl. (Berzelius).

$CaTeO_3$, durch Glühen von TeO_2 und CaO als weisse, fast unschmelzbare Masse; durch Fällung weisse Flocken, wlösl. in kaltem, leichter in heissem H_2O, daraus als weisse erdige Masse (Berzelius).

$CaH_2(TeO_3)_2$ und **$CaH_2Te_4O_{10}$**, saure Salze, erst in sehr hoher T. schmelzbar, glimmerartig erstarrend (Berzelius).

$SrTeO_3$, durch Glühen von $SrCO_3$ mit TeO_3 als schmelzbare, farblose, kryst. erstarrende Masse; durch Fällung wasserhaltige voluminöse Flocken, sehr wlösl. in H_2O; reagirt alkalisch, an der Luft $SrCO_3$ und das folgende Salz gebend.

$SrH_2Te_4O_{10}$, aus der Lsg. des vorigen durch sehr verd. HNO_3 gefällte voluminöse Flocken, in H_2O sehr wlösl., in mehr HNO_3 lösl.; Abscheidung von TeO_2 erfolgt erst bei beginnender Verdampfung der HNO_3 (Berzelius).

$BaTeO_3$ und **$BaH_2T_4O_{10}$** gleichen ganz den Strontiumsalzen.

$BeTeO_3$, durch Fällung weisse voluminöse Flocken.

$MgTeO_3$, durch Fällung konz. Lsgn.; viel löslicher als die Salze der Erdalkalien; an der Luft in $MgCO_3$ und $MgH_2Te_4O_{10}$ zerfallend (Berzelius).

$ZnTeO_3$, durch Fällung weisse Flocken.

$CdTeO_3$, gallertartiger weisser Niederschlag, zur bröckligen Masse eintrocknend (Berzelius); aus der salpetersauren Lsg. fällen H_2S und $(NH_4)_2S$ CdS, TeS_2 (Oppenheim).

$PbTeO_3$, durch Fällung von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ weisser Niederschlag, beim Erhitzen mit Kohle PbTe gebend; aus basischem Acetat entsteht voluminöser, etwas lösl. Niederschlag (Berzelius).

$CuTeO_3$, zeisiggrüner, in H_2O unlösl. Niederschlag; wird durch Kohle zu CuTe reduzirt (Berzelius).

Ag_2TeO_3, gelbweisser Niederschlag, in NH_3 lösl.; beim Verdunsten der Lsg. fällt blaugraues basisches Salz (Berzelius).

$AgHTeO_3$ (?), aus der Lsg. des natürlichen Tellursilbers in HNO_3 in kleinen diamantglänzenden tetragonalen Kryst., unlösl. in H_2O (G. Rose, P. A. **18**. 60).

Hg_2TeO_3, dunkelgelber Niederschlag, sich bräunlich färbend, an der Luft $HgTeO_3$ gebend (Berzelius).

$HgTeO_3$, durch Fällung als weisse milchige Trübung, sich bald absetzend (Berzelius).

$Y_2(TeO_3)_3$, weisse voluminöse Flocken (Berzelius).

$Al_2(TeO_3)_3$, weisse Flocken, im Ueberschuss unlösl. (Berzelius).

$MnTeO_3$, weisse Flocken mit einem Stiche ins Röthliche (Berzelius).

$FeTeO_3$, gelbgraue Flocken (Berzelius).

$Fe_2(TeO_3)_3$, schön gelbe Flocken (Berzelius).

$CoTeO_3$, dunkelpurpurfarbiger Niederschlag (Berzelius).

$NiTeO_3$, sehr blassgrün-weisse Flocken (Berzelius).

$Cr_2(TeO_3)_3$, blass grüngrauer voluminöser Niederschlag, im Ueberschuss des Chromsalzes lösl. (Berzelius).

$Ur_2(TeO_3)_3$, blass citronengelber Niederschlag; im Ueberschuss unlösl. (Berzelius).

Auch mit organischen Säuren hat Klein (C. r. **102**. 47) Salze erhalten, die durch Mischen der Lsgn. von Telluriten und der betreffenden Säure entstehen; so:

$(C_4H_4O_6)_2K_2TeO + H_2O$, weinsaures Telluroxydkalium; durch wiederholtes Umkryst. aus kaltem H_2O rein zu erhalten.

$(C_4H_4O_6)_2NaTeO + 2H_2O$, weinsaures Telluroxydnatrium; weisse Masse aus mikroskopischen Kryst. bestehend.

$(C_4H_4O_6)_2Li_2TeO + C_4H_5LiO_6 + 2H_2O$, weinsaures Telluroxydlithium; schwer zu reinigende verfilzte Nadeln.

$(C_6H_5O_7)_2K_2Te(OH)_2H_2O$, citronensaures Telluroxydkalium; kleine, verwachsene reguläre Blättchen.

Tellurtrioxyd.

TeO_3; Konstitutionsformel $\overset{II}{Te}\begin{matrix}-O \\ -O\end{matrix}\!>\!O$ oder $\overset{VI}{Te}\begin{matrix}=O \\ =O \\ =O\end{matrix}$; MG. 175,58;

100 Thle. enthalten 72,73 Te, 27,27 O.

Von Berzelius durch Erhitzen von H_2TeO_4 auf unter der Glühhitze liegende T. erhalten; bei T., die noch unter dem S. der TeO_2 liegen, zerfällt TeO_3 in TeO_2 und O. Schön orangelbe Masse von der Form der Kryst. der H_2TeO_4. SG. = 5,0704 bei 14,5°, 5,0794 bei 10,5° (Clarke, Sill. [3] **14**. 281).

Von H_2O, HNO_3, mässig konz. Kalilauge nicht verändert; konz. Kalilauge gibt beim Kochen K_2TeO_4; konz. HCl zersetzt es beim Erhitzen unter Entwickelung von Cl langsam in $TeOCl_2$ (Berzelius).

Tellursäure.

H_2TeO_4; Konstitutionsformel $HO-\overset{II}{Te}-O-O-OH$ oder $\overset{VI}{Te}\begin{matrix}-OH \\ =O \\ =O \\ -OH\end{matrix}$;

MG. 193,84; 100 Thle. enthalten 65,98 Te, 1,03 H, 32,99 O.

In der Form von R_2TeO_4 von Berzelius durch Schmelzen von TeO_2 mit KNO_3, auch durch Einwirkung von Cl auf K_2TeO_3 erhalten. Letztere Methode gibt nach Oppenheim (J. pr. **71**. 266) und Becker (A. **180**. 257) nur sehr geringe Ausbeute, wesshalb Oppenheim die Oxydation von TeO_2 durch Zusammenschmelzen mit $KClO_3$, Becker die Einwirkung von PbO_2 und HNO_3 empfehlen. Nach letzterem Verfahren wird das in Lsg. gegangene Pb mit verd. H_2SO_4 gefällt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft; die rückständige Masse von H_2TeO_4 und H_2SO_4 mit Ae.-Alk. von H_2SO_4 befreit und die H_2TeO_4 aus möglichst wenig H_2O umkrystallisirt. Wird die Oxydation von TeO_2 mit schmelzendem KNO_3 (Berzelius) oder $KClO_3$ (Oppenheim) ausgeführt, so entzieht kaltes H_2O der gepulverten geschmolzenen Masse KNO_3, resp. $KClO_3$, sowie K_2TeO_3 und K_2TeO_4; der Rückstand, der saures Kaliumsalz enthält, wird in kochendem H_2O gelöst, die Lsg. durch NH_3 neutralisirt, sodann mit $BaCl_2$ oder $Pb(NO_3)_2$ gefällt. Wird mit $BaCl_2$ gefällt, so filtrirt man zweckmässig den zuerst entstehenden Niederschlag ab; er enthält etwa vorhandene H_2SO_4 und H_2SeO_4, und die von ihm abfiltrirte Flüss. gibt bei weiterem Zusatze von $BaCl_2$ reines $BaTeO_4$, das durch verd. H_2SO_4 zersetzt wird; Reinigung sodann wie oben angegeben. Nach Berzelius wird H_2TeO_4 durch H_2S in der Kälte nicht sogleich zersetzt, wesshalb $PbTeO_4$ ausser durch H_2SO_4 auch durch H_2S zersetzt werden kann.

Grosse farblose, monokline Kryst. von der Formel $H_2TeO_4, 2H_2O$ oder $Te(OH)_6$; SG. 2,9999 (Clarke, Sill. [3] **16**. 401); durch rasches Eindampfen glasige Masse (Oppenheim); röthet Lackmus nur schwach; schmeckt nicht sauer, sondern metallisch: wlösl. in kaltem H_2O, llösl. in heissem H_2O; nach Berzelius löst sich 1 Thl. H_2TeO_4 in

1,63 Thln. H_2O von 19,5°; kochendes H_2O löst fast beliebige Mengen. Absoluter Alk., auch Ae.-Alk. lösen so gut wie nicht; wässeriger Alk. nach Massgabe seines Wassergehaltes. Säuren und Alkalien lösen H_2TeO_4 auf; aus Alkalikarbonaten entstehen in der Kälte saure Salze. Beim Erwärmen auf etwas über 100° geht $Te(OH)_6$ in H_2TeO_4 über; SG. 3,425 bei 18,8°, 3,458 bei 19,1°, 3,440 bei 19,0° (Clarke l. c.). Bei 160° entsteht das Anhydrid TeO_3 (Berzelius).

Durch SO_2 tritt beim Erwärmen Reduktion zu Te ein; ebenso durch Traubenzucker in alkalischer Lsg. (Stolba, J. **1873**. 214); durch H_2S wird in der Wärme nach Berzelius TeS_3 (vergl. Te und S) gefällt.

Die Bildungswärme ist nach Thomsen (Thermochem. Unters. B. **2**. 278) für $(Te, O_3, aq) = +98380$ cal., für $(TeO_2, aq, O) = +21000$ cal.

H_2TeO_4 ist eine zweibasische Säure, gibt zwei Reihen von Salzen (Tellurate): R_2TeO_4 neutrale Salze, $RHTeO_4$ saure Salze; die ausserdem bekannten übersauren Salze sind wahrscheinlich von einer Pyrotellursäure $H_2Te_2O_7$ und einer Tetratellursäure $H_2Te_4O_{13}$ abzuleiten.

Die neutralen Alkalisalze sind gut in H_2O lösl., die übersauren ziemlich wenig; sie lösen sich in HCl, die Lsg. entwickelt in der Wärme Cl, indem HCl reduzirend wirkt, durch Glühen werden alle Tellurate in O und Tellurite zerlegt (Berzelius).

Berzelius nimmt in den sogen. vierfach sauren Salzen zwei verschiedene Modifikationen der H_2TeO_4 an, von denen die lösl. weisse Salze gibt; diese gehen beim Erhitzen, jedoch nicht Glühen, unter Verlust von H_2O in gelbe Salze über, die in H_2O, wässerigen Alkalien, verd. Säuren unlösl. sind, durch starkes Erhitzen oder Kochen mit HNO_3 wieder in die lösl. Form sich umwandeln.

Salze der H_2TeO_4.

ZrO_2 und **ThO_2** geben mit Na_2TeO_4 weisse Niederschläge (Berzelius).

$K_2TeO_4 . 5H_2O$, durch Kochen von K_2CO_3 mit H_2TeO_4 und Eindampfen zur Trockene, Lösen in H_2O und Kryst. über H_2SO_4, undeutlich kryst. Masse; durch Absättigen von H_2TeO_4 mit KOH entsteht Anfangs ein weiches Coagulum, beim Erwärmen sich lösend, beim Abkühlen auf 0° vollständig in büschelförmig vereinigten dreiseitigen Nadeln kryst.; in kalihaltigem H_2O schwerer lösl. als in reinem, unlösl. in Alk. (Berzelius).

$KHTeO_4 . 1\frac{1}{2} H_2O$, durch Lösen von $2H_2TeO_4$ in $1K_2CO_3$, durch Einwirkung der Luft auf K_2TeO_4 neben K_2CO_3 entstehend; durch Abdampfen von K_2TeO_4 mit $C_2H_4O_2$ bei 100°, Ausziehen des Rückstandes mit Alk. zur Entfernung des gebildeten $C_2H_3KO_2$. Körnige, auch wollige Masse, beim Abdampfen gummiartig (Berzelius).

$KHTe_2O_7 . 1\frac{1}{2} H_2O$, sogen. vierfach saures Salz; kryst. aus der Lsg. von $4H_2TeO_4$ in $1K_2CO_3$, gefällt aus K_2TeO_4 durch HNO_3; weisse lockere Masse, durch Glühen in K_2TeO_3 übergehend; wlösl. in H_2O; enthält nach Berzelius die lösl. Modifikation von H_2TeO_4. Beim Glühen dieses Salzes, auch von K_2TeO_3 mit $KClO_3$ erfolgt Entwickelung von O und Cl und beim Ausziehen der Masse mit H_2O, bleibt das gelbe Salz der unlösl. Modifikation zurück. Dasselbe Salz entsteht ferner bei Einwirkung von Cl auf K_2TeO_3 in der Wärme, durch Erhitzen von H_2TeO_4

mit KCl, KNO_3 und andern Kaliumsalzen auf T. weit unter Glühhitze; gelbes Pulver, unlösl. in H_2O, KOH, verd. H_2SO_4, HCl, HNO_3; langsam lösl. in heisser HNO_3, schneller in schmelzendem KOH, wobei Bildung der lösl. Modifikation der H_2TeO_4 erfolgt (Berzelius).

$Na_2TeO_4 . 2H_2O$, aus Lsg. von H_2TeO_4 in warmer Natronlauge beim Erkalten, auf Zusatz von Alk. in Körnern oder einer kryst. Rinde (Berzelius). Arzneimittel.

$NaHTeO_4$, entsteht auf Zusatz von Essigsäure zur kalten Lsg. von H_2TeO_4 in kochendem Na_2CO_3, Abdampfen zur Trockne, Ausziehen des $C_2H_3NaO_2$ mit Alk.; als weisses Pulver, in H_2O lösl., durch Verdunsten der wässerigen Lsg. als gummiartige Masse (Berzelius).

$NaHTe_2O_7$, in Form des weissen lösl., wie des gelben unlösl. Salzes bekannt (Berzelius).

$Li_2TeO_4 . LiHTeO_4$ und **$LiHTe_2O_7$**, den Kalium- und Natriumsalzen entsprechend (Berzelius).

$(NH_4)_2TeO_4$, **$(NH_4)HTeO_4$** und **$(NH_4)HTe_2O_7$** ebenso.

$CaTeO_4$, **$SrTeO_4$**, durch Fällung als weisse Flocken, nicht zusammenfallend (Berzelius).

$BaTeO_4 . 3H_2O$, durch Fällung zuerst ein voluminöser Niederschlag, dann ein schweres weisses Pulver; in HNO_3 unter Zersetzung llösl.; durch NH_3 nicht verändert (Berzelius). Durch Fällung von $BaCl_2$ mit $NaHTeO_4$ und $NaHTe_2O_7$ entstehen flockige Niederschläge, die nicht zu einem Pulver zusammenfallen; das vierfachsaure Salz ist in H_2O leichter lösl. als die beiden andern (Berzelius).

Be_2TeO_4 und **$BeHTeO_4$**, durch Fällung als weisse in H_2O und überschüssigem Berylliumsalz unlösl. weisse Flocken (Berzelius).

$MgTeO_4$ und **$MgH_2(TeO_4)_2$**, aus Magnesiumsalzen mit Na_2TeO_4 und $NaHTeO_4$ gefällt; weisse Flocken, in H_2O leichter lösl. als die Salze der Erdalkalien.

$CdTeO_4$, amorphes weisses Pulver, in HCl lösl. (Oppenheim, J. pr. **71.** 266).

$PbTeO_4$, aus Bleiacetat und Na_2TeO_4 als weisser, schwerer Niederschlag; aus basischem Acetat weisser voluminöser Niederschlag; aus Bleiacetat und $NaHTeO_4$ weisser leichter lösl. Niederschlag (Berzelius). Aus $Pb(NO_3)_2$ und H_2TeO_4 entsteht ein käsiger, anfangs weisser, gelb werdender Niederschlag, der Pb, HNO_3 und H_2SeO_4 enthält (Oppenheim über Te, Göttingen **1857**).

$CuTeO_4$, voluminöser, seladongrüner Niederschlag; $CuH_2(TeO_4)_2$, blassgrüner Niederschlag (Berzelius).

Ag_2TeO_4, dunkelgelber Niederschlag; **$3Ag_2O . 3TeO_3$** durch Auskochen des vorigen mit H_2O als wasserfreies leberbraunes Pulver; **$3Ag_2 . TeO_3$** aus sehr verd. Lsg. von $AgNO_3$ mit $KHTeO_3$ als rothgelber Niederschlag, der bald braunschwarz wird (Berzelius).

$AgNO_3$ und **H_2TeO_4** geben farblosen, kryst. Niederschlag, an der Luft gelb, mit NH_3 braun werdend; sonst wie die Bleifällung (Oppenheim).

Hg_2TeO_4, dunkelbrauner Niederschlag; vielleicht auch $Hg_2H_2(TeO_4)_2$ (Berzelius).

$HgTeO_4$, voluminöse weisse Flocken (Berzelius).

$Y_2(TeO_4)_3$, weisser flockiger Niederschlag (Berzelius).

$Al_2(TeO_4)_3$, weisse Flocken, im Ueberschuss von Aluminiumsalzen lösl. (Berzelius).

$MnTeO_4$, weisse Flocken mit einem Stiche ins Röthliche (Berzelius).

$FeTeO_4$, weisser, an der Luft grüngrau, dann rothbraun werdender Niederschlag (Berzelius).

$Fe_2(TeO_4)_3$, blassgelbe Flocken, im Ueberschuss des Ferrisalzes lösl. (Berzelius).

$CoTeO_4$, voluminöse bläulich-purpurfarbige Flocken (Berzelius).

$NiTeO_4$, sehr blassgrün-weisse Flocken (Berzelius).

$Cr_2(TeO_4)_3$, graugrüne Flocken, im durchfallenden Lichte röthlich; im Ueberschuss des Chromsalzes lösl. (Berzelius).

$Ur_2(TeO_4)_3$, voluminös, blassgelb; im Ueberschuss unlösl. (Berzelius).

Tellur und Chlor.

Zweifach-Chlortellur.

Tellurdichlorid.

$TeCl_2$; MG. 198,44; 100 Thle. enthalten 64,35 Te, 35,65 Cl.

Bildet sich direkt aus Te und Cl; enthält aber so dargestellt leicht $TeCl_4$ (Rose, P. A. **21**. 443; Berzelius). Durch Dest. von $TeCl_4$ mit Te erhält man es rein (Michaelis, B. **20**. 2488).

Schwarzer Körper; S = 175° nach Michaelis (l. c.), 209° nach Carnelley und Williams (Soc. **37**. 125); Sied. = 324° (Michaelis); gibt einen schmutzig rothen Dampf, der ein Absorptionsspectrum zeigt; beim Erhitzen im offenen Rohre ist der Dampf rein gelb und gibt kein Spectrum; dabei entsteht $TeOCl_2$ nach: $2TeCl_2 + O_2 = TeCl_4 + TeO_2$ und $TeCl_4 + TeO_2 = 2TeOCl_2$ sicher; sind die Produkte der ersten Reaktion; die zweite Reaktion ist fraglich.

Durch H_2O wird es zersetzt nach: $2TeCl_2 + 3H_2O = Te + H_2TeO_3 + 4HCl$. Mit Te und $TeCl_4$ lässt es sich in beliebigen Verhältnissen zusammenschmelzen (Berzelius).

Beim Erhitzen von Alkalitellurit mit NH_4Cl entsteht eine schwarze Masse von gelblichem, strahligem Bruche; mit sehr wenig H_2O scheidet sich H_2TeO_3 aus, durch mehr H_2O wird Te, H_2TeO_3 und eine Verbindung von $TeCl_4$ mit NH_4Cl gebildet (Berzelius).

Vierfach-Chlortellur.

Tellurtetrachlorid.

$TeCl_4$; MG. 269,18; 100 Thle. enthalten 47,44 Te, 52,56 Cl.

Bildet sich nach Rose (P. A. **21**. 443) durch mässiges Erhitzen von Te im Chlorstrome; entsteht auch nach Ditte (C. r. **83**. 336 und 446) beim Erhitzen von $TeOCl_2$, indem daneben TeO_2 entsteht.

Weisse kryst. Masse; S. 224° (Carnelley und Williams Soc. **37**. 125); schmilzt zu einer gelben Flüss., die einen orangerothen Dampf gibt, der sich zu einem Sublimat verdichtet. Der Dampf zeigt kein Absorptionsspectrum, was beweist, dass $TeCl_4$ ohne Dissociation flüchtig ist; denn $TeCl_2$ gibt ein charakteristisches Spectrum.

An der Luft zerfliesslich, wird es von H_2O zersetzt; kaltes H_2O

gibt $TeOCl_2$, heisses löst es zu H_2TeO_3 auf; in HCl ohne Veränderung lösl. (Berzelius).

Mit KCl, NH_4Cl gibt es citronengelbe, kryst. Verb. (Berzelius), auch ein $Al_2Cl_6,TeCl_4$ ist von Weber (P. A. **104**. 422) erhalten worden.

Die Bildungswärme ist nach Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. 2. 320) = + 77377 cal. die Zersetzungswärme mit H_2O = + 30345 cal.

Becker (A. **180**. 257) hat eine Verb. des $TeCl_4$ dargestellt, in der Cl_3 durch $3C_2H_5$ ersetzt sind; sie ist $2(C_2H_5)_3TeCl + PtCl_4$.

Telluroxychlorid.

$TeOCl_2$; MG. 214,40.

Nach Ditte (C. r. **83**. 336 und 446) absorbirt TeO_2 unter starker Wärmeentwickelung HCl; bei -10^0 gesättigt, entspricht die entstehende hellbraune Substanz der Formel TeO_2, 3HCl; bei geringer Temperaturerhöhung wird HCl abgespalten, und es entsteht TeO_2, 2HCl; bis 90^0 ist diese Verb. unveränderlich, in höherer T. geht sie in $TeOCl_2 + H_2O$ über; in noch höherer T. zerfällt $TeOCl_2$ nach: $2TeOCl_2 = TeCl_4 + TeO_2$.

Tellur und Brom.

Zweifach-Bromtellur.

Tellurdibromid.

$TeBr_2$; MG. 287,22.

Entsteht wie $TeCl_2$ (Berzelius). Schwarze Masse; S. = 280^0 (Carnelley und Williams, Soc. **37**. 125); gibt violetten Dampf, der sich zu schwarzen Nadeln verdichtet; wird durch H_2O zersetzt.

Vierfach-Bromtellur.

Tellurtetrabromid.

$TeBr_4$; MG. 446,74.

Durch direkte Vereinigung beider Elemente bei gewöhnl. T. entstehend; durch Erwärmen auf dem Wasserbade wird überschüssiges Br entfernt (Hauer, J. pr. **73**. 98). Auch aus $TeOBr_2$ entsteht es nach: $2TeOBr_2 = TeBr_4 + TeO_2$ (Ditte, C. r. **83**. 336 und 446).

Fester, gelber Körper, schmilzt zur dunkelrothen Flüss., die beim Abkühlen kryst. erstarrt; der Dampf ist fast schwarz, kondensirt sich zu einem kryst. Sublimat (Ditte l. c.). SG. = 4,31 bei 15^0 im Vakuum (Brauner, M. **1889**. 450). Von wenig H_2O wird es zu einer gelben Flüss. gelöst, die $TeCl_4$ enthält; durch mehr H_2O wird die Lsg. farblos und enthält dann H_2TeO_3 und HBr; beim Konzentriren tritt Rückbildung von $TeBr_4$ ein. Wasserhaltiges $TeBr_4$ krystallisirt rubinroth. Mit KBr gibt es ein in grossen dunkelrothen rhombischen

Kryst. anschiessendes Salz $2KBr, TeBr_4 + 3H_2O$, das durch viel H_2O, auch Alk. zersetzt wird (Berzelius, Hauer l. c.).

Telluroxybromid.

$TeOBr_2$; MG. 303,18.

Entsteht nach Ditte (l. c.) durch Zersetzung des HBr-Additionsproduktes des TeO_2. Bei -15^0 ist dieses eine schwarze jodähnliche Masse von der Formel $TeO_2, 3HBr$; über -14^0 gibt sie schon HBr ab und geht in $TeO_2, 2HBr$ über; bei 300^0 bildet sich daraus $TeOBr_2 + H_2O$ und in noch höherer T. entstehen $TeBr_4$ und TeO_2.

Tellur und Jod.

Zweifach-Jodtellur.

Tellurdijodid.

TeJ_2; MG. 380,78.

Durch Zusammenschmelzen der Elemente in passenden Verhältnissen entsteht TeJ_2 als glänzend schwarze, schmelzbare und sublimirbare, kryst. erstarrende Masse (Berzelius; Rose l. c.). H_2O ist ohne Wirkung.

Vierfach-Jodtellur.

Tellurtetrajodid.

TeJ_4; MG. 633,86.

Entsteht durch Einwirkung von HJ auf H_2TeO_3 neben H_2O (Berzelius). Schwarze, abfärbende Körner; beim Erhitzen in J_2 und TeJ_2 zerfallend; gibt mit heissem H_2O unlösl. $TeOJ_2$; in HJ lösl.

Durch Mischen der Lsg. von TeJ_4 in HJ mit KJ oder durch Absättigen derselben mit KOH und Eindampfen hat Berzelius stahlgraue rhombische Säulen und Tafeln erhalten, die in wenig H_2O mit brauner Farbe lösl., durch viel H_2O zersetzt werden. Die analoge Verbindung mit NaJ kryst. schwierig, zerfliesst an der Luft; sehr llösl. in H_2O; die Verbindung mit NH_4J bildet stahlgraue Oktaeder; in H_2O, und Alk. lösl. Becker (A. 180. 257) hat ein $(C_2H_5)_3TeJ$ dargestellt.

H_6TeO_6 löst sich in HJ; die Lsg. enthält vielleicht TeJ_6.

Vierfach-Fluortellur.

Tellurtetrafluorid.

$TeFl_4$; MG. 203,94.

Entsteht durch Lösen von TeO_2 in HFl (Berzelius). Beim Verdampfen der Lsg. bleibt ein farbloser Syrup zurück, der in höherer

T. H_2O und HFl abgibt, worauf $TeFl_4$ als farblose Masse sublimirt. Werden Lsgn. von TeO_2 und Metallhydroxyden in HFl eingeengt so kryst. Doppelfluoride; ist $TeFl_4$ dagegen im Ueberschusse, so besteht die erste Kryst, aus $TeFl_4 + 4H_2O$. Bekannt sind:

$KFl.TeFl_4$, lange, farblose Nadeln (Högbom, Bl. [2] 35. 60).
$NaFl.TeFl_4$, undeutliche Kryst. (Berzelius).
$NH_4Fl.TeFl_4$, farblose Prismen (Högbom).
$BaFl_2.2TeFl_4.H_2O$, unregelmässige Lamellen (Högbom).

Tellur und Schwefel.

Durch Zusammenschmelzen lassen sich Te und S in beliebigen Verhältnissen vereinigen (Berzelius); die Produkte sind aber keine Verbindungen. Ebensowenig sind die durch H_2S aus H_2TeO_3 und H_2TeO_4 entstehenden Fällungen (Berzelius) chemische Verbindungen, denn nach Becker (A. **180**. 257) kann ihnen der S bis auf wenige Prozente durch CS_2 entzogen werden. Diese Fällungen, die schon von Klaproth (Crell's Ann. **1798**. 191) und Berzelius (P. A. **8**. 411) beschrieben worden sind, können nur als Gemenge von Te und S, wenn auch in annähernd konstanten Verhältnissen, angesehen werden. Ob die von Berzelius dargestellten Sulfotellurite wahre Verbindungen sind, bleibt unentschieden; Becker (l. c.) hält sie dafür. Bekannt sind folgende

Sulfosalze des TeS_2.

$3K_2S.TeS_2$, durch Sättigen der Lsg. von K_2TeO_3 mit H_2S; blassgelbe vierseitige Säulen, an feuchter Luft wie in Lsg. leicht zersetzlich.

$3Na_2S.TeS_2$, wie voriges; nicht kryst., blassgelb, leicht zersetzlich.

$3(NH_4)_2.TeS_2$, wie voriges; im Vakuum blassgelbe vierseitige Säulen, in der Luft $(NH_4)_2S$ verlierend.

$3Li_2TeS_2$, blassgelbe amorphe Masse, leicht zersetzlich.

$3BaS.TeS_2$ durch Kochen von TeS_2 mit Lsg. von BaS; im Vakuum grosse, blassgelbe, vierseitige Säulen, ziemlich luftbeständig; schwierig lösl. in H_2O.

$3SrS.TeS_2$, wie voriges; blassgelb, ziemlich luftbeständig, in H_2O lösl.

$3CaS.TeS_2$, wie voriges; gelbe nicht kryst. Masse.

$3MgS.TeS_2$, aus Baryumverbindung mit $MgSO_4$; blassgelbe, kryst. Masse, in H_2O und Alk. lösl.

Durch Fällung mit $3K_2S.TeS_2$ zu erhalten:

$Bi_2S_3.TeS_2$, dunkelbrauner, trocken schwarzer Niederschlag.
$Ce_2S_3.TeS_2$ braungelber Niederschlag, schwarz werdend.

Zn-Salze werden hellgelb, Cd-Salze gelb, SnO-Salze braun, SnO_2-Salze dunkelbraun, Pb-Salze braun, FeO-Salze schwarz, Fe_2O_3-Salze dunkelbraun, Co-Salze schwarz, Ni-Salze schwarz, Cu-Salze braun (trocken schwarz), Hg_2O-Salze dunkelbraun, HgO-Salze gelbbraun, Ag-Salze

schwarz gefällt; die Verbindung $Au_2S_3 . TeS_2$ stellt voluminöse schwarze Flocken, $3PtS_2 . 2TeS_2$ dunkelblaue, nach dem Trocknen schwarze Flocken dar.

Von TeS_3 sollen kryst. Salze, wie K_2TeS_4, durch Sättigen einer Lsg. von K_2TeO_4 mit H_2S und starkes Einengen der Flüss. erhalten werden können (Oppenheim, J. pr. **71**. 166).

Tellurschwefelsesquioxyd.

$TeSO_3$; MG. 207,56.

R. Weber (J. pr. [2] **25**. 218) erhielt durch Einwirkung von völlig trockenem gepulvertem Te auf ganz reines, bei 14,8° schmelzendes SO_3 einen dunkelrothen, sehr zersetzlichen Körper von obiger Formel, der ein Analogon von SSO_3, Schwefelsesquioxyd, und $SeSO_3$, Selenschwefelsesquioxyd, ist.

Divers und Shimosé (Soc. **48**. 323) erhielten den Körper in gleicher Weise als amorphe, schön rothe, in dünnen Schichten durchsichtige Masse. Erweicht, ohne zu schmelzen, bei 30°; ist im geschlossenen Rohre bei gewöhnlicher T. haltbar. In unreinem Zustande zersetzlich unter Braunfärbung und Entwickelung von SO_2. Reines $TeSO_3$ wird bei längerem Erwärmen auf 35° rothbraun; bei 90° erfolgt diese Umwandlung fast momentan, bei 130° erweicht und schrumpft es, bei 180° wird es porös; bei noch stärkerem Erhitzen entstehen TeO (vergl.) und SO_2. Die braungewordene Masse, die noch die gleiche Zusammensetzung wie die ursprüngliche rothe Verbindung hat, könnte nach Divers und Shimosé ein Isomeres derselben sein; die beiden Körper liessen sich darstellen durch:

$$\underbrace{\begin{array}{l}\overset{II}{Te}-\overset{VI}{S}{=}O \\ | \quad\quad | \\ O-\ S{=}O\end{array}}_{\text{rothe Verb.}} \quad \text{und} \quad \underbrace{\begin{array}{l}\overset{II}{Te}-O \\ | \qquad\quad >\overset{II}{S} \\ O-O\end{array}}_{\text{braune Verb.}}$$

Später geben Divers und Shimosé (Soc. **49**. 533) die doppelte Formel, schreiben

$$\begin{array}{l}\overset{IV}{Te}{-O} \\ \| \quad -SO_2 \\ \| \quad -SO_2 \\ Te{-O}\end{array}$$

und nehmen $\overset{IV}{Te}$ und $\overset{VI}{S}$ an.

Mit H_2O zersetzt sich $TeSO_3$ zu Te und H_2SO_4, in einer sekundären Reaktion entstehen TeO_2 und SO_2 (Divers und Shimosé, Ch. N. **49**. 212).

Tellur und Selen.

Nach Berzelius lassen sich beide Elemente in jedem beliebigen Verhältnisse zusammenschmelzen. Die Verbindung, die unter Wärmeentwickelung entsteht, ist schwarz, spröde, von kryst. Bruche, schmilzt schon unter Glühhitze, ist bei Luftabschluss unzersetzt flüchtig; wird bei Luftzutritt oxydirt.

Tellur und Arsen.

Nach Oppenheim (J. pr. **71**. 266) existiren die Verb. As_2Te_2 und As_2Te_3, die beide durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente in den erforderlichen Mengen erhalten werden; die erste ist eine kryst. Masse; die zweite wird in nadelförmigen Kryst. erhalten.

Tellur und Antimon.

Durch Zusammenschmelzen von Sb und Te hat Oppenheim ein eisengraues, metallisch glänzendes Sb_2Te_2 und ein zinnweisses, glänzendes Sb_2Te_3 erhalten.

Tellur und Wismuth.

Lassen sich nach jedem Verhältnisse zusammenschmelzen (Berzelius).

Bi_2Te_3 vereinigt sich mit Bi_2S_3. Die Verbindung $2Bi_2Te_3 . Bi_2S_3$ findet sich in der Natur als Wismuthtellur, Spiessglanzsilber (Werner), Molybdänsilber (Mohs), Tetradymit (Haidinger) in hexagonalen Kryst., SG. 7,807 bis 8,44 (Wehrle; Schw. **59**. 482).

Tellur und Kohlenstoff.

Eine dem CS_2 entsprechende Verbindung ist nicht bekannt. Mit KCN vereinigt sich Te nach Shimosé (Ch. N. **49**. 157) in heisser, konz. Lsg.; dieselbe enthält eine dem RCNS und RCNSe entsprechende Tellurverbindung, aus der Te durch HCl, nicht aber durch den O der Luft oder alkalische Zuckerlösung gefällt wird.

Tellur und Zinn.

Nach Berzelius schmelzen die beiden Elemente leicht zusammen. Ditte (C. r. **96**. 1790) erhielt SnTe durch Schmelzen in entsprechenden Mengen unter Feuererscheinung als graue, pulverige Masse; die im Wasserstoffstrome zur Weissglut erh. einen grünen Dampf gibt und dest.; die sublimirten Kryst. haben grauweisses, metallisches Aussehen, körnigen Bruch; SG. 6,478 bei 0^0; von trockenem HCl werden sie in der Hitze gelöst, von wässeriger HCl nicht angegriffen (Ditte, C. r. **97**. 42).

Ueber Sn, Te und S enthaltende Verbindungen (Berzelius) ist nichts Näheres bekannt.

Tellurmetalle.

Allgemeines darüber siehe bei H_2Te.

Tellur und Kalium.

Nach Davy (Phil. Trans. **1810**. 27) entsteht Tellurkalium durch Elektrolyse von Kalilauge; in welcher Te den negativen Pol bildet; durch

Vereinigung von Te und K in Wasserstoff unter heftigster Feuererscheinung; durch Reduktion eines Gemenges von 10 Thln. TeO_2 und 2 Thln. KOH mit Kohle in Rothglühhitze.

Die kaliumärmste Verbindung ist stahlgrau, brüchig und leichter schmelzbar als Te; die durch Elektrolyse erhaltene Verbindung hat die Farbe des Nickels; die durch Reduktion von K_2TeO_3 erhaltene ist dunkel kupferfarbig, spröde, im Bruche kryst., schmilzt nicht unter Rothglut (Davy).

In H_2O ist Tellurkalium mit Purpurfarbe lösl., an der Luft verschwindet die Färbung unter Abscheidung des ganzen gelösten T ein glänzenden Schuppen; mit Säuren entwickelt die Lsg. H_2Te (Davy l. c.).

In wässeriger Lsg. entsteht Tellurkalium neben K_2TeO_3 beim Kochen von Te mit konz. Kalilauge; auch beim Erhitzen von Te mit trockenem K_2CO_3 bilden sich die beiden Verbindungen; aus den wässerigen Lsgn. scheidet sich alles Te ab (Berzelius, Schw. **34.** 29).

Na verhält sich gegen Te ganz ähnlich wie K (Davy).

Mit NH_3-Gas gibt H_2Te nach Bineau (A. ch. **67.** 231 und **68.** 438) weisse Krystallblättchen, die bei 80° einen Dampf von 1,32 SG. geben sollen (?).

Be und Te vereinigen sich beim Erhitzen ohne Feuererscheinung zu einem grauen Pulver, das an der Luft nach H_2Te riecht (Wöhler).

Tellur und Zink.

Berzelius hat schon die Vereinigung der beiden Elemente unter starker Wärmeentwickelung und Bildung einer grauen, metallglänzenden, porösen, strengflüssigen Masse, unlösl. in verd. H_2SO_4 und konz. HCl beobachtet. Nach Margottet (C. r. **84.** 1293) entsteht ZnTe durch Zusammenschmelzen der Elemente im Wasserstoffstrome in der Form von grossen, rubinrothen, regulären Krystallen; SG. 6,34. Die Bildungswärme beträgt nach Fabre (C. r. **105.** 277) + 18,61 Cal. An der Luft oxydirt es sich allmählich; in Bromwasser lösl. zu $ZnBr_2$ und H_2TeO_3 (Fabre).

Tellur und Cadmium.

Entsteht durch mässiges Erhitzen von $CdTeO_3$ oder $CdTeO_4$ im Wasserstoffstrome als schwarzes Pulver, das in höherer T. etwas Te abgibt (Oppenheim, J. pr. **71.** 266); bildet nach Margottet (l. c.), durch Zusammenschmelzen im Wasserstoffstrome erhalten, schwarze, reguläre Kryst.; SG. 6,20. Die Bildungswärme ist nach Fabre (l. c.) + 9,98 Cal.

Tellur und Blei.

PbTe, Altait nach Haidinger, findet sich am Altai und in Kalifornien in regulären Kryst. und derb, SG. 8,159. Entsteht durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente, wobei + 5,71 Cal. entwickelt werden (Fabre l. c.).

Für das der Zinkblende ähnliche **Tl_2Te** hat Fabre (l. c.) die Bildungswärme = + 6,12 Cal. bestimmt.

Tellur und Kupfer.

Eine von Berzelius durch Zusammenschmelzen dargestellte Verbindung ist blassroth; durch Kochen von gefälltem Te mit $CuSO_4$ und SO_2 entsteht ein schwarzes Pulver (Parkman, Sill. [2] 33. 335); indess Brauner (M. **1889**. 423) durch Einwirkung von Tellurdampf auf Cu im Kohlensäurestrome bei voller Gelbglut eine fahlblaue, kryst. Substanz von annähernd der Formel Cu_2Te, oder im Wasserstoffstrome kleine stahlglänzende Oktaeder von derselben Zusammensetzung erhielt.

Die Bildungswärme für Cu_2Te beträgt nach Fabre (l. c.) + 7,15 Cal.

Tellur und Silber.

Der in der Natur vorkommende Petzit (Haidinger) von der Formel Ag_2Te kryst. rhombisch, nicht, wie G. Rose (P. A. **18**. 64) vermuthete, regulär.

Margottet (C. r. **85**. 1142) erhielt durch Einwirkung der beiden Elemente auf einander in Glühhitze schwarze, mit ihren Spitzen an einander gereihte Oktaeder; Brauner (M. **1889**. 421) durch Ueberleiten von Tellurdampf über Ag im Kohlensäurestrome eine glänzende geschmolzene Masse, die um so weniger spröde, aber schwerer schmelzbar ist, je mehr sich die Zusammensetzung der Formel Ag_2Te nähert; reines Ag_2Te schmilzt nach Brauner in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen nicht. Polytelluride scheinen gleichfalls zu existiren.

Tellur und Quecksilber.

Klaproth, sowie Berzelius haben ein zinnweisses, körniges Amalgam dargestellt.

Tellur und Aluminium.

Nach Wöhler (P. A. **11**. 161) reagiren Te und Al mit so grosser Heftigkeit auf einander, dass die Masse wie ein Schuss aus der Röhre herausgetrieben wird, wenn nicht Te in kleinen Stücken angewendet wird. Schwarze metallglänzende, gesinterte, spröde Masse, die mit H_2O H_2Te entwickelt, worauf Abscheidung von Te erfolgt.

Tellur und Eisen (Kobalt und Nickel).

Berzelius erhielt durch Reduktion von $FeTeO_3$ mit H eine in HCl unter Entwickelung von H_2Te lösl. Verbindung. Fabre (C. r. **105**. 277) beschreibt FeTe als stahlgraue, kryst., glasritzende Masse, deren Bildungswärme + 7,79 Cal. ist.

Die Bildungswärme für **CoTe** beträgt nach Fabre (l. c.) + 7,65 Cal., für **NiTe** 7,55 Cal.

Tellur und Molybdän und Wolfram.

Klein hat (Bl. [2] **42**. 169) angezeigt, dass H_2TeO_3 sich in den Lsgn. der Parawolframsäuresalze von K, Na, NH_4 löst, und dass kryst. Salze einer komplexen Säure entstehen, in denen Te durch SO_2 oder $NaHSO_3$ nachweisbar ist. H_2TeO_4 gibt mit Kaliumparawolframat eine gut kryst. Verbindung. Gibbs hat (B. **1885**. 1089) dazu bemerkt, dass er sowohl Tellurowolframate, als auch Telluromolybdänate schon vor Klein erhalten habe. Näheres über diese Säuren ist nicht bekannt geworden.

Tellur und Gold.

Natürlich hat sich ein nur aus Te und Au, mit Spuren von Ag und Cu, bestehendes Mineral in Nagyag, Siebenbürgen, gefunden, das von Krenner Bunsenin, von vom Rath Krennerit genannt wurde. Der Calaverit ist $AuTe_2$ oder Au_2Te_4.

Berzelius erhielt durch Fällen einer Lsg. von $AuCl_3$ mit H_2Te oder K_2Te einen schwarzen Niederschlag. Brauner (M. **1889**. 424) erhielt durch Erhitzen von Au im Tellurdampf Verbindungen, die von Au_2 Teangefangen steigenden Tellurgehalt aufweisen; im Kohlensäurestrome zur Rothglut erh., gibt das Produkt mehr Te ab, als der Formel Au_2Te entspricht, und es hinterbleibt ein Gemisch von Au_2Te und Au als silberglänzende Masse.

von Sommaruga.

Synchronistische Zusammenstellung der wichtigsten chemischen Zeitschriften.

Bearbeitet von

Dr. Kaiser.

Deutsche Zeitschriften.

1. Annalen der Chemie und Pharmacie (Liebig).
2. Supplementbände zu Liebig's Annalen.
3. Annalen der Physik und Chemie (Poggendorff).
4. Dasselbe (Wiedemann).
5. Beiblätter zu Poggendorff-Wiedemann's Annalen.
6. Annalen für Gewerbe und Bauwesen (Glaser).
7. Archiv des Apothekervereins (d. Pharmacie).
   a) Ganze Folge,
   b) Zweite Reihe,
   c) Dritte Reihe.
8. Archiv für Hygiene.
9. Archiv der Physiologie (Pflüger).
10. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
11. Centralblatt, chemisches.
12. Centralhalle, pharmaceutische.
13. Chemiker-Zeitung.
14. Industrie, chemische.
15. Jahrbuch für praktische Pharmacie.
16. Jahresbericht der chemischen Technologie (Wagner).
17. Jahresbericht der Thierchemie.
18. Journal der praktischen Chemie.
19. Journal, polytechnisches.
20. Monatshefte für Chemie. Wien.
21. Repertorium der Pharmacie.
22. Sitzungsberichte der Wiener Akademie. Math.-naturw. Klasse.
23. Wochenschrift des österreichischen Ingenieur- und Architektenvereins.
24. Zeitschrift für Biologie.

25. Zeitschrift für Chemie (Hübner).
26. " " analytische Chemie (Fresenius).
27. " " physikalische Chemie (Ostwald und van't Hoff).
28. " " physiologische Chemie (Hoppe-Seyler).
29. " " Hygiene.
30. Zeitung, berg- und hüttenmännische.
31. " pharmaceutische.

Französische Zeitschriften.

32. Moniteur scientifique (du chimiste).
33. Annales de chimie et de physique.
34. Annales des mines.
35. Bulletin de la soc. chimique de Paris.
36. Comptes rendus hebdomadaires de l'Académie des sciences.
37. Institut. Sciences mathématiques etc.
38. Journal de pharmacie et de chimie.

Englische Zeitschriften.

39. Chemist, the american.
40. Gazette, the chemical.
41. Journal, American chemical.
42. " of the chemical soc. of London.
43. " quarterly, of science.
44. Magazine, philosophical.
45. News, chemical.
46. Proceedings of the Royal Society of London.
47. Transactions of the Royal Society of London.

Zeitschriften verschiedener Länder.

48. Archives neérlandaises.
49. Archives des sciences physiques et naturelles.
50. Bulletin de l'Ac. de St.-Pétersbourg. (Bis 1842: Bulletin scientifique, bis 1859: Bulletin de la classe physico-mathématique.)
51. Gazzetta chimica italiana.
52. Journal d. russ. chem. Gesellschaft.
53. Mémoires de l'Ac. de St.-Pétersbourg. Sciences naturelles.
54. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.

Deutsche Zeitschriften.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7a.	7b.	7c.
1840	33—36	—	49—51	—	—	—	71—74	21—24	—
1	37—40	—	52—54	—	—	—	75—78	25—28	—
2	41—44	—	55—57	—	—	—	79—82	29—32	—
3	45—48	—	58—60	—	—	—	83—86	33—36	—
4	49—52	—	61—63	—	—	—	87—90	37—40	—
1845	53—56	—	64—66	—	—	—	91—94	41—44	—
6	57—60	—	67—69	—	—	—	95—98	45—48	—
7	61—64	—	70—72	—	—	—	99—102	49—52	—
8	65—68	—	73—75	—	—	—	103—106	53—56	—
9	69—72	—	76—78	—	—	—	107—110	57—60	—
1850	73—76	—	79—81	—	—	—	111—114	61—64	—
1	77—80	—	82—84	—	—	—	115—118	65—68	—
2	81—84	—	85—87	—	—	—	119—122	69—72	—
3	85—88	—	88—90	—	—	—	123—126	73—76	—
4	89—92	—	91—93	—	—	—	127—130	77—80	—
1855	93—96	—	94—96	—	—	—	131—134	81—84	—
6	97—100	—	97—99	—	—	—	135—138	85—88	—
7	101—104	—	100—102	—	—	—	139—142	89—92	—
8	105—108	—	103—105	—	—	—	143—146	93—96	—
9	109—112	—	106—108	—	—	—	147—150	97—100	—
1860	113—116	—	109—111	—	—	—	151—154	101—104	—
1	117—120	1	112—114	—	—	—	155—158	105—108	—
2	121—124	—	115—117	—	—	—	159—162	109—112	—
3	125—128	2	118—120	—	—	—	163—166	113—116	—
4	129—132	3	121—123	—	—	—	167—170	117—120	—
1865	133—136	4	124—126	—	—	—	171—174	121—124	—
6	137—140	—	127—129	—	—	—	175—178	125—128	—
7	141—144	5	130—132	—	—	—	179—182	129—132	—
8	145—148	6	133—135	—	—	—	183—186	133—136	—
9	149—152	—	136—138	—	—	—	187—190	137—140	—
1870	153—156	—	139—141	—	—	—	191—194	141—144	—
1	157—160	7	142—144	—	—	—	195—198	145—148	—
2	161—164	8	145—147	—	—	—	199—201	149—151	1
3	165—170	—	148—150	—	—	—	202. 203	152. 153	2. 3
4	171—174	—	151—153	—	—	—	204. 205	—	4. 5
1875	175—179	—	154—156	—	—	—	206. 207	—	6. 7
6	180—184	—	157—159	—	—	—	208. 209	—	8. 9
7	185—190	—	160	1. 2	1	1	210. 211	—	10. 11
8	191—194	—	—	3—5	2	2. 3	212. 213	—	12. 13
9	195—199	—	—	6—8	3	4—6	214. 215	—	14. 15
1880	200—205	—	—	9—11	4	7	216. 217	—	16. 17
1	206—210	—	—	12—14	5	8. 9	218. 219	—	18. 19
2	211—215	—	—	15—17	6	10. 11	220	—	20
3	216—222	—	—	18—20	7	12. 13	221	—	21
4	223—226	—	—	21—23	8	14. 15	222	—	22

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7a.	7b.	7c.
1885	227—232	—	—	24—26	9	16. 17	223	—	23
6	233—236	—	—	27—29	10	18. 19	224	—	24
7	237—242	—	—	30—32	11	20. 21	225	—	25
8	243—248	—	—	33—35	12	22. 23	226	—	26
9	249—255	—	—	36—38	13	24. 25	227	—	27
1890	256—260	—	—	39—41	14	26. 27	228	—	28

	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.		17.
1840	—	—	—	11	—	—	—	3	—	—	—
1	—	—	—	12	—	—	—	4	—	—	—
2	—	—	—	13	—	—	—	5	—	—	—
3	—	—	—	14	—	—	—	6. 7	—	—	—
4	—	—	—	15	—	—	—	8. 9	—	—	—
1845	—	—	—	16	—	—	—	10. 11	—	—	—
6	—	—	—	17	—	—	—	12. 13	—	—	—
7	—	—	—	18	—	—	—	14. 15	—	—	—
8	—	—	—	19	—	—	—	16. 17	—	—	—
9	—	—	—	20	—	—	—	18. 19	—	—	—
1850	—	—	—	21	—	—	—	20. 21	—	—	—
1	—	—	—	22	—	—	—	22. 23	—	—	—
2	—	—	—	23	—	—	—	24. 25	—	—	—
3	—	—	—	24	—	—	—	26. 27	—	—	—
4	—	—	—	25	—	—	—	—	—	—	—
1855	—	—	—	26	—	—	—	—	1	—	—
				II. Folge							
6	—	—	—	1	—	—	—	—	2	—	—
7	—	—	—	2	—	—	—	—	3	—	—
8	—	—	—	3	—	—	—	—	4	—	—
9	—	—	—	4	1	—	—	—	5	—	—
1860	—	—	—	5	1. 2	—	—	—	6	—	—
1	—	—	—	6	2	—	—	—	7	—	—
2	—	—	—	7	3	—	—	—	8	—	—
3	—	—	—	8	4	—	—	—	9	—	—
4	—	—	—	9	5	—	—	—	10	—	—
1865	—	—	—	10	6	—	—	—	11	—	—
6	—	—	—	11	7	—	—	—	12	—	—
7	—	—	—	12	8	—	—	—	13	—	—
8	—	1	1	13	9	—	—	—	14	—	—
9	—	2	2	14	10	—	—	—	15	—	—
				III. Folge					II. Folge		
1870	—	3	3	1	11	—	—	—	16	1	—
1	—	4	4	2	12	—	—	—	17	2	—
2	—	5. 6	5	3	13	—	—	—	18	3	—
3	—	7	6	4	14	—	—	—	19	4	1
4	—	8. 9	7	5	15	—	—	—	20	5	2. 3
1875	—	10. 11	8	6	16	—	—	—	21	6	4
6	—	12. 13	9	7	17	—	—	—	22	7	5
7	—	14. 15	10	8	18	—	—	—	23	8	6

	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	25.	16.		17.
				III. Folge					II. Folge		
1878	—	16—18	11	9	19	—	1	—	24	9	7
9	—	19. 20	12	10	20	—	2	—	25	10	8
1880	—	21—23	13	11	—	—	3	—	26	11	9
1	—	24—26	14	12	—	—	4	—	27	12	10
2	—	27—29	15	13	—	—	5	—	28	13	11
3	1	30—32	16	14	—	—	6	—	29	14	12
4	2	33. 34	17	15	—	—	7	—	30	15	13
1885	3	35—37	18	16	—	—	8	—	31	16	14
6	4. 5	38. 39	19	17	—	1	9	—	32	17	15
7	6. 7	40. 41	20	18	—	2	10	—	33	18	16
8	8	42. 43	21	19	—	3	11	—	34	19	17
				IV. Folge							
9	9	44. 45	22	1	—	4	12	—	35	20	18
1890	10. 11	46. 47	23	2	—	5	13	—	36	21	19

	18.	19.	20.	21.	22.	23.	24.	
1840	19—21	75—78	—	69—72	—	—	—	—
1	22—24	79—82	—	73. 74	—	—	—	—
2	25—27	83—86	—	75—78	—	—	—	—
3	28—30	87—90	—	79—82	—	—	—	—
4	31—33	91—94	—	83—86	—	—	—	—
1845	34—36	95—98	—	87—90	—	—	—	—
6	37—39	99—102	—	91—94	—	—	—	—
7	40—42	103—106	—	95—98	—	—	—	—
8	43—45	107—110	—	98—101	1	—	—	—
9	46—48	111—114	—	102. 103	2. 3	—	—	—
1850	49—51	115—118	—	104—106	4. 5	—	—	—
1	52—54	119—122	—	107—110	6. 7	—	—	—
				II. Reihe				
2	55—57	123—126	—	1	8. 9	—	—	—
3	58—60	127—130	—	2	10. 11	—	—	—
4	61—63	131—134	—	3	12. 13	—	—	—
1855	64—66	135—138	—	4	14—18	—	—	—
6	67—69	139—142	—	5	19—22	—	—	—
7	70—72	143—146	—	6	23—26	—	—	—
8	73—75	147—150	—	7	27—33	—	—	—
9	76—78	151—154	—	8	34—38	—	—	—
1860	79—81	155—158	—	9	39—41	—	—	—
1	82—84	159—162	—	10	42. 43	—	—	—
2	85—87	163—166	—	11	44—46	—	—	—
3	88—90	167—170	—	12	47. 48	—	—	—
4	91—93	171—174	—	13	49. 50	—	—	—
1865	94—96	175—178	—	14	51. 52	—	1	—
6	97—99	179—182	—	15	53. 54	—	2	—
7	100—102	183—186	—	16	55. 56	—	3	—
8	103—105	187—190	—	17	57. 58	—	4	—
9	106—108	191—194	—	18	59. 60	—	5	—

	18.	19.	20.	21.	22.	23.	24.	
				II. Reihe				
1870	109. 110	195—198	—	19	61. 62	—	6	—
1	111. 112	199—202	—	20	63. 64	—	7	—
2	113. 114	203—206	—	21	65. 66	—	8	—
3	115. 116	207—210	—	22	67. 68	—	9	—
4	117. 118	211—214	—	23	69. 70	—	10	—
1875	119. 120	215—118	—	24	71. 72	—	11	—
6	121. 122	219—222	—	25	73. 74	1	12	—
7	123. 124	223—226	—	—	75. 76	2	13	—
8	125. 126	227—230	—	—	77. 78	3	14	—
9	127. 128	231—234	—	—	79. 80	4	15	—
1880	129. 130	235—238	1	—	81. 82	5	16	—
1	131. 132	239—242	2	—	83. 84	6	17	—
2	133. 134	243—246	3	—	85. 86	7	18	—
								II. Folge
3	135. 136	247—250	4	—	87. 88	8	19	1
4	137. 138	251—254	5	—	89. 90	9	20	2
1885	139. 140	255—258	6	—	91. 92	10	21	3
6	141. 142	259—262	7	—	93. 94	11	22	4
7	143. 144	263—266	8	—	95. 96	12	23	5
8	145. 146	267—270	9	—	97. 98	13	24	6
9	147. 148	271—274	10	—	99. —	14	25	7
1890	149. 150	275—278	11	—	—	15	26. 27	8. 9

	25.	26.	27.	28.	29.	30.		31.
1840	—	—	—	—	—	—	—	—
1	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	1	—	—
3	—	—	—	—	—	2	—	—
4	—	—	—	—	—	3	—	—
1845	—	—	—	—	—	4	—	—
6	—	—	—	—	—	5	—	—
							II. Folge	
7	—	—	—	—	—	6	1	—
8	—	—	—	—	—	7	2	—
9	—	—	—	—	—	8	3	—
1850	—	—	—	—	—	9	4	—
1	—	—	—	—	—	10	5	—
2	—	—	—	—	—	11	6	—
3	—	—	—	—	—	12	7	—
4	—	—	—	—	—	13	8	—
1855	—	—	—	—	—	14	9	—
6	—	—	—	—	—	15	10	1
7	—	—	—	—	—	16	11	2
8	—	—	—	—	—	17	12	3
9	—	—	—	—	—	18	13	4
1860	—	—	—	—	—	19	14	5

	25.	26.	27.	28.	29.	30.		31.
							II. Folge	
1861	—	—	—	—	—	20	15	6
2	—	1	—	—	—	21	16	7
3	—	2	—	—	—	22	17	8
4	—	3	—	—	—	23	18	9
1865	1	4	—	—	—	24	19	10
6	2	5	—	—	—	25	20	11
7	3	6	—	—	—	26	21	12
8	4	7	—	—	—	27	22	13
9	5	8	—	—	—	28	23	14
1870	6	9	—	—	—	29	24	15
1	7	10	—	—	—	30	25	16
2	—	11	—	—	—	31	26	17
3	—	12	—	—	—	32	27	18
4	—	13	—	—	—	33	28	19
1875	—	14	—	—	—	34	29	20
6	—	15	—	—	—	35	30	21
7	—	16	—	1	—	36	31	22
8	—	17	—	1. 2	—	37	32	23
9	—	18	—	2. 3	—	38	33	24
1880	—	19	—	4	—	39	34	25
1	—	20	—	5	—	40	35	26
2	—	21	—	6. 7	—	41	36	27
3	—	22	—	7. 8	—	42	37	28
4	—	23	—	8	—	43	38	29
1885	—	24	—	9	—	44	39	30
6	—	25	—	10	1	45	40	31
7	—	26	1	11	2	46	41	32
8	—	27	2	12	3. 4	47	42	33
9	—	28	3. 4	13	5. 6	48	43	34
1890	—	29	5. 6	14	7—9	—	—	35

Ausländische Zeitschriften.

	32.		33.	34.	35.	36.	37.	38.
				III. Serie				
1840	—	—	—	17. 18	—	10. 11	8	—
			III. Serie					
1	—	—	1—3	19. 20	—	12. 13	9	—
				IV. Serie				III. Serie
2	—	—	4—6	1. 2	—	14. 15	10	1. 2
3	—	—	7—9	3. 4	—	16. 17	11	3. 4
4	—	—	10—12	5. 6	—	18. 19	12	5. 6
1845	—	—	13—15	7. 8	—	20. 21	13	7. 8
6	—	—	16—18	9. 10	—	22. 23	14	9. 10

	32.		33.	34.	35.	36.	37.	38.
				IV. Serie				III. Serie
1847	—	—	19—21	11. 12	—	24. 25	15	11. 12
8	—	—	22—24	13. 14	—	26. 27	16	13. 14
9	—	—	25—27	15. 16	—	28. 29	17	15. 16
1850	—	—	28—30	17. 18	—	30. 31	18	17. 18
1	—	—	31—33	19. 20	—	32. 33	19	19. 20
				V. Serie				
2	—	—	34—36	1. 2	—	34. 35	20	21. 22
3	—	—	37—39	3. 4	—	36. 37	21	23. 24
4	—	—	40—42	5. 6	—	38. 39	22	25. 26
1855	—	—	43—45	7. 8	—	40. 41	23	27. 28
6	—	—	46—48	9. 10	—	42. 43	24	29. 30
7	1	—	49—51	11. 12	—	44. 45	25	31. 32
8	1	—	52—54	13. 14	—	46. 47	26	33. 34
9	2	—	55—57	15. 16	—	48. 49	27	35. 36
1860	2	—	58—60	17. 18	—	50. 51	28	37. 38
1	3	—	61—63	19. 20	—	52. 53	29	39. 40
				VI. Serie				
2	4	—	64—66	1. 2	—	54. 55	30	41. 42
3	5	—	67—69	3. 4	—	56. 57	31	43. 44
		II. Serie	IV. Serie		II. Serie			
4	6	1	1—3	5. 6	1. 2	58. 59	32	45. 46
								IV. Serie
1865	7	2	4—6	7. 8	3. 4	60. 61	33	1. 2
6	8	3	7—9	9. 10	5. 6	62. 63	34	3. 4
7	9	4	10—12	11. 12	7. 8	64. 65	35	5. 6
8	10	5	13—15	13. 14	9. 10	66. 67	36	7. 8
9	11	6	16—18	15. 16	11. 12	68. 69	37	9. 10
1870	12	7	19—21	17. 18	13. 14	70. 71	38	11. 12
		III. Serie						
1	13	1	22—24	19. 20	15. 16	72. 73	39	13. 14
				VII. Serie				
2	14	2	25—27	1. 2	17. 18	74. 75	40	15. 16
3	15	3	28—30	3. 4	19. 20	76. 77	41	17. 18
			V. Serie					
4	16	4	1—3	5. 6	21. 22	78. 79	42	19. 20
1875	17	5	4—6	7. 8	23. 24	80. 81	43	21. 22
6	18	6	7—9	9. 10	25. 26	82. 83	44	23. 24
7	19	7	10—12	11. 12	27. 28	84. 85	—	25. 26
8	20	8	13—15	13. 14	29. 30	86. 87	—	27. 28
9	21	9	16—18	15. 16	31. 32	88. 89	—	29. 30
								V. Serie
1880	22	10	19—21	17. 18	33. 34	90. 91	—	1. 2
1	23	11	22—24	19. 20	35. 36	92. 93	—	3. 4

	32.		33.	34.	35.	36.	37.	38.
				VIII. Serie				
1882	24	12	25—27	1. 2	37. 38	94. 95	—	5. 6
3	—	—	28—30	3. 4	39. 40	96. 97	—	7. 8
			VI. Serie					
4	—	—	1—3	5. 6	41. 42	98. 99	—	9. 10
1885	—	—	4—6	7. 8	43. 44	100. 101	—	11. 12
6	—	—	7—9	9. 10	45. 46	102. 103	—	13. 14
7	—	—	10—12	11. 12	47. 48	104. 105	—	15. 16
8	—	—	13—15	13. 14	49. 50	106. 107	—	17. 18
9	—	—	16—18	15. 16	—	108. 109	—	19. 20
1890	—	—	19—21	17. 18	—	110. 111	—	21. 22

	39.	40.	41.	42.		43.		44.	45.
								III. Serie	
1840	—	—	—	—	—	—	—	16. 17	—
1	—	—	—	—	—	—	—	18. 19	—
2	—	1	—	—	—	—	—	20. 21	—
3	—	1	—	—	—	—	—	22. 23	—
4	—	2	—	—	—	—	—	24. 25	—
1845	—	3	—	—	—	—	—	26. 27	—
6	—	4	—	—	—	—	—	28. 29	—
7	—	5	—	—	—	—	—	30. 31	—
8	—	6	—	—	—	—	—	32. 33	—
9	—	7	—	1	—	—	—	34. 35	—
1850	—	8	—	2	—	—	—	36. 37	—
								IV. Serie	
1	—	9	—	3	—	—	—	1. 2	—
2	—	10	—	4	—	—	—	3. 4	—
3	—	11	—	5	—	—	—	5. 6	—
4	—	12	—	6	—	—	—	7. 8	—
1855	—	13	—	7	—	—	—	9. 10	—
6	—	14	—	8	—	—	—	11. 12	—
7	—	15	—	9	—	—	—	13. 14	—
8	—	16	—	10	—	—	—	15. 16	—
9	—	17	—	11	—	—	—	17. 18	—
1860	—	—	—	12	—	—	—	19. 20	1. 2
1	—	—	—	13	—	—	—	21. 22	3. 4
2	—	—	—	14	—	—	—	23. 24	5. 6
					II. Serie				
3	—	—	—	16	1	—	—	25. 26	7. 8
4	—	—	—	17	2	1	—	27. 28	9. 10
1865	—	—	—	18	3	2	—	29. 30	11. 12
6	—	—	—	19	4	3	—	31. 32	13. 14
7	—	—	—	20	5	4	—	33. 34	15. 16
8	—	—	—	21	6	5	—	35. 36	17. 18
9	—	—	—	22	7	6	—	37. 38	19. 20

	39.	40.	41.	42.		43.		44.	45.
					II. Serie				
1870	1	—	—	23	8	7	—	39. 40	21. 22
							II. Serie		
1	2	—	—	24	9	8	1	41. 42	23. 24
2	3	—	—	25	10	9	2	43. 44	25. 26
3	4	—	—	26	11	10	3	45. 46	27. 28
4	5	—	—	27	12	11	4	47. 48	29. 30
1875	6	—	—	28	13	12	5	49. 50	31. 32
								V. Serie	
6	7	—	—	29. 30	—	13	6	1. 2	33. 34
7	—	—	—	31. 32	—	14	7	3. 4	35. 36
8	—	—	—	33. 34	—	15	8	5. 6	37. 38
							III. Serie		
9	—	—	1	35. 36	—	16	1	7. 8	39. 40
1880	—	—	1. 2	37. 38	—	17	2	9. 10	41. 42
1	—	—	2. 3	39. 40	—	18	3	11. 12	43. 44
2	—	—	3. 4	41. 42	—	19	4	13. 14	45. 46
3	—	—	4. 5	43. 44	—	20	5	15. 16	47. 48
4	—	—	5. 6	45. 46	—	21	6	17. 18	49. 50
1885	—	—	6. 7	47. 48	—	22	7	19. 20	51. 52
6	—	—	7. 8	49. 50	—	23	8	21. 22	53. 54
7	—	—	9	51. 52	—	—	—	23. 24	55. 56
8	—	—	10	53. 54	—	—	—	25. 26	57. 58
9	—	—	11	55. 56	—	—	—	27. 28	59. 60
1890	—	—	12	57. 58	—	—	—	29. 30	61. 62

	46.	47.	48.	49.	50.	51.	52.	53.	54.
								VI. Serie	
1840	—	—	—	—	6. 7	—	—	5	—
1	—	—	—	—	8	—	—	—	—
2	—	—	—	—	9. 10	—	—	—	—
3	4	—	—	—	1	—	—	—	—
4	—	—	—	—	2	—	—	—	—
1845	—	—	—	—	3	—	—	6	—
6	—	—	—	1—3	4	—	—	—	—
7	—	—	—	4—6	5	—	—	—	—
8	—	—	—	7—9	6	—	—	—	—
9	—	—	—	10—12	7	—	—	7. 8	—
1850	—	—	—	13—15	8	—	—	—	—
1	5	—	—	16—18	9	—	—	—	—
2	—	—	—	19—21	10	—	—	—	—
3	—	143	—	22—24	11	—	—	—	—
4	6	144	—	25—27	12	—	—	—	—
1855	—	145	—	28—30	13	—	—	9	—
6	7	146	—	31—33	14	—	—	—	—
7	8	—	—	34—36	15	—	—	—	—

	46.	47.	48.	49.	50.	51.	52.	53.	54.
				II. Periode				VII. Serie	
1858	—	147	—	1—3	16	—	—	10	—
9	9	148	—	4—6	17	—	—	1	—
1860	10	149	—	7—9	1. 2	—	—	2	—
1	—	150	—	10—12	3	—	—	3	—
2	11	151	—	13—15	4	—	—	4	—
3	12	152	—	16—18	5. 6	—	—	5. 6	—
4	13	153	—	19—21	7	—	—	7	—
1865	14	154. 155	—	22—24	8	—	—	8	—
6	—	156	1	25—27	9. 10	—	—	9	—
7	15	—	2	28—30	11	—	—	10	—
8	16	157	3	31—33	12	—	—	11	—
9	17	158	4	34—36	13	—	1	12. 13	—
1870	18	159. 160	5	37—38	14	—	2	14. 15	—
1	19	161	6	40—41	15. 16	1	3	16	—
2	20	161. 162	7	43—45	17	2	4	17. 18	—
3	21	162. 163	8	46—48	18	3	5	19. 20	—
4	22	163. 164	9	49—51	19	4	6	21	—
1875	23	165	10	52—54	20	5	7	—	—
6	24	165. 166	11	55—57	21	6	8	22	—
7	25	166. 167	12	58—60	22. 23	7	9	23. 24	—
8	26. 27	167. 169	13	61—64	24	8	10	25	—
				III. Periode					
9	28. 29	168. 170	14	1. 2	25	9	11	26	—
1880	30	171	15	3. 4	26	10	12	27	—
1	31. 32	172	16	5. 6	27	11	13	28. 29	—
2	33	172. 173	17	7. 8	—	12	14	30	—
3	34. 35	174	18	9. 10	28	—	15	31	1
4	36. 37	174. 175	19	11. 12	29	—	16	—	2
1885	38	175	—	13. 14	—	—	17	32	3
6	39. 40	176. 177	20	15. 16	30	—	18	33. 34	4. 5
7	41. 42	177	21	17. 18	31	—	19	35	6. 7
8	43. 44	178	22	19. 20	32	—	20	—	8
9	45	179	23	21. 22	—	—	21	36	9
1890	46. 47	180.	—	23. 24	33	—	22	37	10. 11

Alphabetisches Sachregister.